

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



CFE.3260 US (1/1)

348146 / 2000

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月15日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-348146

出 願 人

Applicant(s):

キヤノン株式会社

2001年12月 7日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3107133

【書類名】 特許願

【整理番号】 4267016

【提出日】 平成12年11月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 13/00
G03G 15/00

【発明の名称】 磁性トナー、画像形成方法及び画像形成装置

【請求項の数】 87

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社
内

【氏名】 河本 恵司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社
内

【氏名】 瀧口 剛

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社
内

【氏名】 千葉 建彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社
内

【氏名】 馬籠 道久

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社
内

【氏名】 鎗木 武志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社
内

【氏名】 橋本 昭

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キャノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100085006

【弁理士】

【氏名又は名称】 世良 和信

【選任した代理人】

【識別番号】 100100549

【弁理士】

【氏名又は名称】 川口 嘉之

【連絡先】 03-3669-6571

【選任した代理人】

【識別番号】 100106622

【弁理士】

【氏名又は名称】 和久田 純一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066073

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁性トナー、画像形成方法及び画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性支持体と、シリコン原子を母体とする非単結晶材料で構成された光導電層とを有する像担持体を、該像担持体と当接部を形成して接触する帯電部材に電圧を印加することにより絶対値で 250 乃至 600 V に帯電させる帯電工程と、

帯電した像担持体に、静電潜像を形成させる静電潜像形成工程と、

トナー担持体上に担持させた磁性トナーを前記静電潜像に転移させて静電潜像を可視化する現像工程と、

像担持体上に形成されたトナー像を転写材に静電転写させる転写工程とを含み、像担持体上に繰り返して作像が行われる画像形成方法に用いられるトナーであって、

少なくとも結着樹脂と磁性酸化鉄とを含有し、平均円形度が 0.920 から 0.995 であり、鉄及び鉄化合物の遊離率が 0.05 % から 3.00 % であり、表面に無機微粉末及び導電性微粉体を有することを特徴とする磁性トナー。

【請求項 2】 前記当接部に粒子が介在することを特徴とする請求項 1 に記載の磁性トナー。

【請求項 3】 前記像担持体が、絶対値で 250 乃至 550 V に帯電されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の磁性トナー。

【請求項 4】 前記像担持体が、絶対値で 250 乃至 500 V に帯電されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の磁性トナー。

【請求項 5】 前記磁性トナーの重量平均粒径が 3 ～ 10 μm であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の磁性トナー。

【請求項 6】 前記磁性トナーの磁場 79.6 kA/m における磁化の強さが 10 ～ 50 Am^2/kg であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の磁性トナー。

【請求項 7】 前記磁性トナーの鉄及び鉄化合物の遊離率が 0.05 % から 2.00 % であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の磁性

トナー。

【請求項 8】 前記磁性トナーの鉄及び鉄化合物の遊離率が 0.05% から 1.50%であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の磁性トナー。

【請求項 9】 前記磁性トナーの鉄及び鉄化合物の遊離率が 0.05% から 0.80%であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の磁性トナー。

【請求項 10】 前記磁性トナーの平均円形度が 0.950 から 0.995 であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の磁性トナー。

【請求項 11】 前記磁性トナーの平均円形度が 0.970 から 0.995 であることを特徴とする請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載の磁性トナー。

【請求項 12】 前記磁性トナーのモード円形度が 0.99 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれか一項に記載の磁性トナー。

【請求項 13】 前記磁性酸化鉄が、水系媒体中でカップリング剤を加水分解することにより表面処理されたものであることを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれか一項に記載の磁性トナー。

【請求項 14】 前記磁性トナーは、一次平均粒径が 4 ～ 80 nm の無機微粉末を有することを特徴とする請求項 1 乃至 13 のいずれか一項に記載の磁性トナー。

【請求項 15】 前記磁性トナーは、一次平均粒径が 4 ～ 80 nm のシリカ、酸化チタン、アルミナから選ばれる少なくとも一種の無機微粉末またはその複酸化物を有することを特徴とする請求項 1 乃至 14 のいずれか一項に記載の磁性トナー。

【請求項 16】 前記磁性トナーは、疎水化処理されている無機微粉末を有することを特徴とする請求項 1 乃至 15 のいずれか一項に記載の磁性トナー。

【請求項 17】 前記無機微粉末は少なくともシリコンオイルで処理されていることを特徴とする請求項 1 乃至 16 のいずれか一項に記載の磁性トナー。

【請求項 18】 前記無機微粉末は少なくともシラン化合物及びシリコンオイルで処理されていることを特徴とする請求項 1 乃至 17 のいずれか一項に記

載の磁性トナー。

【請求項 19】 前記磁性トナーは、抵抗値が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、トナーの体積平均粒径よりも小さい非磁性導電性微粉体を、磁性トナー全体に対し 0.2～10 質量% 有することを特徴とする請求項 1 乃至 18 のいずれか一項に記載の磁性トナー。

【請求項 20】 前記非磁性導電性微粉体の抵抗値が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項 19 に記載の磁性トナー。

【請求項 21】 前記磁性トナーが有する導電性微粉体は、少なくとも表面が金属酸化物であり、該金属酸化物の主金属に対し 0.1～5 原子% の異原子を含有する金属酸化物であるか、または酸素欠損型の金属酸化物であることを特徴とする請求項 19 または 20 に記載の磁性トナー。

【請求項 22】 前記磁性トナーは、トナー全体に対し 0.1～20 質量% のワックスを含有することを特徴とする請求項 1 乃至 21 のいずれか一項に記載の磁性トナー。

【請求項 23】 前記ワックスの示差熱分析による融点の吸熱ピークが 40～110℃ であることを特徴とする請求項 22 に記載の磁性トナー。

【請求項 24】 前記ワックスの示差熱分析による融点の吸熱ピークが 45～90℃ であることを特徴とする請求項 22 または 23 に記載の磁性トナー。

【請求項 25】 前記像担持体を直接加温する手段を設けないことを特徴とする請求項 1 乃至 24 のいずれか一項に記載の磁性トナー。

【請求項 26】 前記像担持体が、導電性支持体と、シリコン原子を母体とする非単結晶材料で構成された光導電層と、この光導電層とは組成の異なる非単結晶材料で構成された最表面層とを有することを特徴とする請求項 1 乃至 25 のいずれか一項に記載の磁性トナー。

【請求項 27】 前記像担持体の最表面層において、該最表面層が非単結晶水素化炭素膜よりなることを特徴とする請求項 26 に記載の磁性トナー。

【請求項 28】 像担持体を帯電させる帯電工程と、
帯電した像担持体に静電潜像を形成させる静電潜像形成工程と、
トナー担持体上に担持させた磁性トナーを前記静電潜像に転移させて静電潜像

を可視化する現像工程と、

像担持体上に形成されたトナー像を転写材に静電転写させる転写工程とを含み、
像担持体上に繰り返して作像が行われる画像形成方法において、

前記帯電工程は、像担持体と当接部を形成して接触する帯電部材に電圧を印加して絶対値で 2 5 0 乃至 6 0 0 V に像担持体を帯電させる工程であり、

前記像担持体は、導電性支持体と、シリコン原子を母体とする非単結晶材料で構成された光導電層とを有し、

前記トナーは、少なくとも結着樹脂と磁性酸化鉄とを含有し、平均円形度が 0 . 9 2 0 から 0 . 9 9 5 であり、鉄及び鉄化合物の遊離率が 0 . 0 5 % から 3 . 0 0 % であり、表面に無機微粉末及び導電性微粉体を有する磁性トナーであることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 2 9】 前記現像工程におけるトナー担持体上のトナーが、請求項 5 ～ 2 4 のいずれか一項に記載の磁性トナーであることを特徴とする請求項 2 8 に記載の画像形成方法。

【請求項 3 0】 前記現像工程がトナー像を転写材上に転写した後に像担持体に残留したトナーを回収するクリーニング工程を兼ねていることを特徴とする請求項 2 8 または 2 9 に記載の画像形成方法。

【請求項 3 1】 前記像担持体が、絶対値で 2 5 0 乃至 5 5 0 V に一次帯電されることを特徴とする請求項 2 8 乃至 3 0 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 3 2】 前記像担持体が、絶対値で 2 5 0 乃至 5 0 0 V に一次帯電されることを特徴とする請求項 2 8 乃至 3 1 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 3 3】 前記像担持体を直接加温する手段を設けないことを特徴とする請求項 2 8 乃至 3 2 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 3 4】 前記像担持体が、導電性支持体と、シリコン原子を母体とする非単結晶材料で構成された光導電層と、この光導電層とは組成の異なる非単結晶材料で構成された最表面層とを有することを特徴とする請求項 2 8 乃至 3 3 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 3 5】 前記像担持体の最表面層において、該最表面層が非単結晶水素化炭素膜よりなることを特徴とする請求項 3 4 に記載の画像形成方法。

【請求項 3 6】 前記帯電工程において、前記当接部に粒子が介在することを特徴とする請求項 2 8 乃至 3 5 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 3 7】 前記帯電工程において、介在する粒子が導電性微粉体であることを特徴とする請求項 3 6 に記載の画像形成方法。

【請求項 3 8】 前記帯電工程は、前記帯電部材と前記像担持体との当接部に 10^3 個/ mm^2 以上の導電性微粉体が介在した状態で像担持体を帯電する工程であることを特徴とする請求項 3 6 または 3 7 に記載の画像形成方法。

【請求項 3 9】 前記帯電工程は、当接部を形成する前記帯電部材の表面の移動速度と前記像担持体の表面の移動速度が、相対的速度差を有しつつ像担持体を帯電する工程であることを特徴とする請求項 2 8 乃至 3 8 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 4 0】 前記帯電工程は、前記帯電部材と前記像担持体が互いに逆方向に移動しつつ像担持体を帯電する工程であることを特徴とする請求項 2 8 乃至 3 9 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 4 1】 前記帯電工程は、アスカー C 硬度が 5 0 度以下のローラ部材に電圧を印加することにより像担持体を帯電する工程であることを特徴とする請求項 2 8 乃至 4 0 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 4 2】 前記帯電工程は、体積固有抵抗値が $10^3 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ のローラ部材に電圧を印加することにより像担持体を帯電する工程であることを特徴とする請求項 2 8 乃至 4 1 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 4 3】 前記帯電工程は、ローラ部材に電圧を印加することにより像担持体を帯電する工程であり、該ローラ部材は少なくとも表面に球形換算での平均セル径が $5 \sim 300 \mu\text{m}$ である窪みを有しており、該窪みを空隙部としたローラ部材表面の空隙率が $15 \sim 90\%$ であることを特徴とする請求項 2 8 乃至 4 2 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 4 4】 前記帯電工程は、導電性を有するブラシ部材に電圧を印加

することにより像担持体を帯電する工程であることを特徴とする請求項 2 8 乃至 4 0 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 4 5】 前記帯電工程は、帯電部材に直流電圧、または直流印加における放電開始電圧を V_{th} としたときに $2 \times V_{th}$ 未満のピーク間電圧を有する交流電圧を直流電圧に重畳した電圧を印加することにより像担持体を帯電する工程であることを特徴とする請求項 2 8 乃至 4 4 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 4 6】 前記帯電工程は、帯電部材に直流電圧、または直流印加における放電開始電圧 (V_{th}) 未満のピーク間電圧を有する交流電圧を直流電圧に重畳した電圧を印加することにより、実質的に放電現象を伴うことなく像担持体を帯電する工程であることを特徴とする請求項 2 8 乃至 4 5 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 4 7】 前記帯電工程は、介在する粒子が磁性粒子であることを特徴とする請求項 2 8 乃至 3 6、3 9 及び 4 0 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 4 8】 前記帯電工程は、磁性粒子を磁気拘束し形成される磁気ブラシを該像担持体の表面に当接させ、該磁気ブラシに電圧を印加することにより該像担持体の表面を帯電させる磁気ブラシ帯電器により帯電する工程であることを特徴とする請求項 2 8 乃至 3 6、3 9、4 0 及び 4 7 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 4 9】 前記磁性粒子の体積平均径は、 $10 \sim 50 \mu m$ であることを特徴とする請求項 4 7 または 4 8 に記載の画像形成方法。

【請求項 5 0】 前記磁性粒子の体積抵抗値は、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot cm$ であることを特徴とする請求項 4 7 乃至 4 9 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 5 1】 前記静電潜像形成工程は、像露光により像担持体の帯電面に静電潜像として画像情報を書き込むことを特徴とする請求項 2 8 乃至 5 0 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 5 2】 前記現像工程は、トナー担持体上に $5 \sim 50 g/m^2$ のト

ナー層を形成し、トナー層からトナーを像担持体上に転移させ静電潜像を現像する工程であることを特徴とする請求項 2 8 乃至 5 1 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 5 3】 前記現像工程において、該トナー担持体と対向して微小間隔をもって配設される強磁性金属ブレードによりトナー担持体上のトナー量を規制することを特徴とする請求項 2 8 乃至 5 2 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 5 4】 前記現像工程は、像担持体とトナー担持体を対向させる間隙が $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 2 8 乃至 5 3 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 5 5】 前記現像工程は、像担持体とトナー担持体との間隙よりも層厚が小さなトナー層をトナー担持体上に形成し、該トナー層からトナーを像担持体上に転移させ静電潜像を現像する工程であることを特徴とする請求項 2 8 乃至 5 4 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 5 6】 前記現像工程は、トナーを担持するトナー担持体と像担持体の間に少なくとも交番電界を現像バイアスとして印加して像担持体の静電潜像を現像する工程であり、該交番電界はピークツーピークの電界強度で $3 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7 \text{V/m}$ 、周波数 $100 \sim 5000 \text{Hz}$ であることを特徴とする請求項 2 8 乃至 5 5 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 5 7】 前記転写工程は、転写部材が転写時に転写材を介して像担持体に当接して、像担持体上のトナー像を転写材に転写する工程であることを特徴とする請求項 2 8 乃至 5 6 のいずれか一項に記載の画像形成方法。

【請求項 5 8】 像担持体と、像担持体を帯電させる帯電手段と、帯電した像担持体に静電潜像を形成させる静電潜像形成手段と、トナー担持体を有しこのトナー担持体上に担持させた磁性トナーを前記静電潜像に転移させて静電潜像を可視化する現像手段と、像担持体上に形成されたトナー像を転写材に静電転写させる転写手段とを有し、像担持体上に繰り返して作像が行われる画像形成に用いる画像形成装置において、

前記帯電手段は、前記像担持体と当接部を形成して接触する帯電部材を有し、

この帯電部材に電圧を印加して絶対値で 2 5 0 乃至 6 0 0 V に像担持体を帯電させる手段であり、

前記像担持体は、導電性支持体と、シリコン原子を母体とする非単結晶材料で構成された光導電層とを有し、

前記トナーは、少なくとも結着樹脂と磁性酸化鉄とを含有し、平均円形度が 0 . 9 2 0 から 0 . 9 9 5 であり、鉄及び鉄化合物の遊離率が 0 . 0 5 % から 3 . 0 0 % であり、表面に無機微粉末及び導電性微粉体を有する磁性トナーであることを特徴とする画像形成装置。

【請求項 5 9】 前記現像手段におけるトナー担持体上のトナーが、請求項 5 ～ 2 4 のいずれか一項に記載の磁性トナーであることを特徴とする請求項 5 8 に記載の画像形成装置。

【請求項 6 0】 前記現像手段がトナー像を転写材上に転写した後に像担持体に残留したトナーを回収するクリーニング手段を兼ねていることを特徴とする請求項 5 8 または 5 9 に記載の画像形成装置。

【請求項 6 1】 前記像担持体が、絶対値で 2 5 0 乃至 5 5 0 V に帯電されることを特徴とする請求項 5 8 乃至 6 0 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 6 2】 前記像担持体が、絶対値で 2 5 0 乃至 5 0 0 V に帯電されることを特徴とする請求項 5 8 乃至 6 1 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 6 3】 前記像担持体を直接加温する手段を設けないことを特徴とする請求項 5 8 乃至 6 2 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 6 4】 前記像担持体が、導電性支持体と、シリコン原子を母体とする非単結晶材料で構成された光導電層と、この光導電層とは組成の異なる非単結晶材料で構成された最表面層とを有することを特徴とする請求項 5 8 乃至 6 3 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 6 5】 前記像担持体の最表面層において、該最表面層が非単結晶水素化炭素膜よりなることを特徴とする請求項 6 4 に記載の画像形成装置。

【請求項 6 6】 前記帯電手段において、当接部に粒子が介在することを特徴とする請求項 5 8 乃至 6 5 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 6 7】 前記帯電手段において、介在する粒子が導電性微粉体であ

ることを特徴とする請求項 6 6 に記載の画像形成装置。

【請求項 6 8】 前記帯電手段は、前記帯電部材と前記像担持体との当接部に 10^3 個/mm² 以上の導電性微粉体が介在した状態で像担持体を帯電する手段であることを特徴とする請求項 6 6 または 6 7 に記載の画像形成装置。

【請求項 6 9】 前記帯電手段は、当接部を形成する前記帯電部材の表面の移動速度と前記像担持体の表面の移動速度が、相対的速度差を有しつつ像担持体を帯電する手段であることを特徴とする請求項 5 8 乃至 6 8 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 7 0】 前記帯電手段は、前記帯電部材と前記像担持体が互いに逆方向に移動しつつ像担持体を帯電する手段であることを特徴とする請求項 5 8 乃至 6 9 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 7 1】 前記帯電手段は、アスカー C 硬度が 5 0 度以下のローラー部材に電圧を印加することにより像担持体を帯電する手段であることを特徴とする請求項 5 8 乃至 7 0 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 7 2】 前記帯電手段は、体積固有抵抗値が $10^3 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ のローラー部材に電圧を印加することにより像担持体を帯電する手段であることを特徴とする請求項 5 8 乃至 7 1 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 7 3】 前記帯電手段は、ローラー部材に電圧を印加することにより像担持体を帯電する手段であり、該ローラー部材は少なくとも表面に球形換算での平均セル径が $5 \sim 300 \mu\text{m}$ である窪みを有しており、該窪みを空隙部としたローラー部材表面の空隙率が $15 \sim 90\%$ であることを特徴とする請求項 5 8 乃至 7 2 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 7 4】 前記帯電手段は、導電性を有するブラシ部材に電圧を印加することにより像担持体を帯電する手段であることを特徴とする請求項 5 8 乃至 7 0 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 7 5】 前記帯電手段は、帯電部材に直流電圧、または直流印加における放電開始電圧を V_{th} としたときに $2 \times V_{th}$ 未満のピーク間電圧を有する交流電圧を直流電圧に重畳した電圧を印加することにより像担持体を帯電する手段

であることを特徴とする請求項 58 乃至 74 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 76】 前記帯電手段は、帯電部材に直流電圧、または直流印加に 0 ける放電開始電圧 (V_{th}) 未満のピーク間電圧を有する交流電圧を直流電圧に重畳した電圧を印加することにより、実質的に放電現象を伴うことなく像担持体を帯電する手段であることを特徴とする請求項 58 乃至 75 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 77】 前記帯電手段は、介在する粒子が磁性粒子であることを特徴とする請求項 58 乃至 66、69、及び 70 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 78】 前記帯電手段は、磁性粒子を磁気拘束し形成される磁気ブラシを該像担持体の表面に当接させ、該磁気ブラシに電圧を印加することにより該像担持体の表面を帯電させる磁気ブラシ帯電器により帯電する手段であることを特徴とする請求項 58 乃至 66、69、70 及び 77 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 79】 前記磁性粒子の体積平均径は、 $10 \sim 50 \mu m$ であることを特徴とする請求項 77 または 78 に記載の画像形成装置。

【請求項 80】 前記磁性粒子の体積抵抗値は、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot cm$ であることを特徴とする請求項 77 乃至 79 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 81】 前記静電潜像形成手段は、像露光により像担持体の帯電面に静電潜像として画像情報を書き込むことを特徴とする請求項 58 乃至 80 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 82】 前記現像手段は、トナー担持体上に $5 \sim 50 g/m^2$ のトナー層を形成し、トナー層からトナーを像担持体上に転移させ静電潜像を現像する手段であることを特徴とする請求項 58 乃至 81 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 83】 前記現像手段において、該トナー担持体と対向して微小間隔をもって配設される強磁性金属ブレードによりトナー担持体上のトナー量を規

制することを特徴とする請求項 5 8 乃至 8 2 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 8 4】 前記現像手段は、像担持体とトナー担持体を対向させる間隙が $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 5 8 乃至 8 3 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 8 5】 前記現像手段は、像担持体とトナー担持体との間隙よりも層厚が小さなトナー層をトナー担持体上に形成し、該トナー層からトナーを像担持体上に転移させ静電潜像を現像する手段であることを特徴とする請求項 5 8 乃至 8 4 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 8 6】 前記現像手段は、トナーを担持するトナー担持体と像担持体の間に少なくとも交番電界を現像バイアスとして印加して像担持体の静電潜像を現像する手段であり、該交番電界はピークツーピークの電界強度で $3 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7 \text{V/m}$ 、周波数 $100 \sim 5000 \text{Hz}$ であることを特徴とする請求項 5 8 乃至 8 5 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【請求項 8 7】 前記転写手段は、転写部材が転写時に転写材を介して像担持体に当接して、像担持体上のトナー像を転写材に転写する手段であることを特徴とする請求項 5 8 乃至 8 6 のいずれか一項に記載の画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法のごとき記録方法に用いるためのトナー、及び該トナーを用いた画像形成方法および装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、磁性を有するトナー及び画像形成方法に関しては多くの提案がなされている。

【0003】

米国特許第 3, 909, 258 号明細書には電氣的に導電性を有する磁性トナーを用いて現像する方法が提案されている。これは内部に磁性を有する円筒状の

導電性スリーブ上に導電性磁性トナーを支持し、これを静電像に接触せしめ現像するものである。この際、現像部において、記録体表面とスリーブ表面の間にトナー粒子により導電路が形成され、この導電路を経てスリーブよりトナー粒子に電荷が導かれ、静電像の画像部との間のクーロン力によりトナー粒子が画像部に付着して現像される。この導電性磁性トナーを用いる現像方法は従来の二成分現像方法にまつわる問題点を回避した優れた方法であるが、反面トナーが導電性であるため、現像した画像を、記録体から普通紙等の最終的な支持部材へ静電的に転写することが困難であるという問題を有している。

【 0 0 0 4 】

静電的に転写することが可能な高抵抗の磁性トナーを用いる現像方法として、トナー粒子の誘電分極を利用した現像方法がある。しかし、かかる方法は本質的に現像速度がおそい、及び現像画像の濃度が十分に得られていない等の問題点を有しており、実用上困難である。

【 0 0 0 5 】

高抵抗の絶縁性の磁性トナーを用いるその他の現像方法として、トナー粒子相互の摩擦、トナー粒子とスリーブ等との摩擦等によりトナー粒子を摩擦帯電し、これを静電像保持部材に接触して現像する方法が知られている。しかしこの方法は、トナー粒子と摩擦部材との接触回数が少なく、また、用いられる磁性トナーはトナー粒子表面に磁性体が多く露出しているため、摩擦帯電が不十分となりやすく帯電不良による画像不良などの問題があった。

【 0 0 0 6 】

さらに、特開昭 5 5 - 1 8 6 5 6 号公報等において、ジャンピング現像方法が提案されている。これはスリーブ上に磁性トナーを極めて薄く塗布し、これを摩擦帯電し、次いでこれを静電像に極めて近接して現像するものである。この方法は、磁性トナーをスリーブ上に薄く塗布することによりスリーブとトナーの接触する機会を増し、十分な摩擦帯電を可能にしている点で優れた方法である。

【 0 0 0 7 】

しかしながら、絶縁性磁性トナーを用いる現像方法には、用いる絶縁性磁性トナーに関わる不安定要素がある。それは、絶縁性磁性トナー中には微粉体状の磁

性体が相当量混合分散されており、該磁性体の一部がトナー粒子の表面に露出しているため、磁性トナーの流動性及び摩擦帯電性に影響し、結果として、磁性トナーの現像特性、耐久性等の磁性トナーに要求される種々の特性の変動または劣化を引き起こすというものである。

【0008】

従来の磁性体を含む磁性トナーを用いた場合に、上述した問題が生じてしまうのは、磁性トナーの表面に磁性体が露出していることがその大きな原因と考えられる。すなわち、磁性トナーの表面に、トナーを構成する樹脂に比して相対的に抵抗の低い磁性体微粒子が露出することにより、トナー帯電性能の低下、トナー流動性の低下、その上、長期間の使用においては、トナー同士または規制部材との摺擦による磁性体の剥離に伴う画像濃度の低下や、スリーブゴーストと呼ばれる濃淡のムラの発生、及びトナーの劣化などが引き起こされるのである。

【0009】

従来より、磁性トナーに含有される磁性酸化鉄に関する提案は出されているが、いまだ改良すべき点を有している。

【0010】

例えば、特開昭62-279352号公報においては、ケイ素元素を含む磁性酸化鉄を含む磁性トナーが提案されている。かかる磁性酸化鉄は、意識的にケイ素元素を磁性酸化鉄内部に存在させているが、該磁性酸化鉄を含む磁性トナーの流動性に、いまだ改良すべき点を有している。

【0011】

また、特公平3-9045号公報においては、ケイ酸塩を添加することで、磁性酸化鉄の形状を球形に制御する提案がされている。この方法で得られた磁性酸化鉄は、粒子形状の制御のためにケイ酸塩を使用するため磁性酸化鉄内部にケイ素元素が多く分布し、磁性酸化鉄表面におけるケイ素元素の存在量が少なく、磁性酸化鉄の平滑度が高いため、磁性トナーの流動性はある程度改良されるが、磁性トナーを構成する結着樹脂と磁性酸化鉄との密着性が不十分になる傾向にあるという問題点を有している。

【0012】

また、特開昭 6 1 - 3 4 0 7 0 号公報においては、四三酸化鉄への酸化反応中にヒドロシソケイ酸塩溶液を添加して四三酸化鉄の製造方法が提案されている。この方法による四三酸化鉄は、表面近傍に Si 元素を有するものの、Si 元素が四三酸化鉄表面近傍に層を成して存在し、表面が摩擦のごとき機械的衝撃に対して弱いという問題点を有している。

【 0 0 1 3 】

一方、トナーは、結着樹脂、着色剤等を溶融混合し、均一に分散した後、微粉碎装置により粉碎し、分級機により分級して、所望の粒径を有するトナーとして製造（粉碎法）されて来たが、トナーの微小粒径化には材料の選択範囲に制限がある。例えば、樹脂着色剤分散体が十分に脆く、経済的に使用可能な製造装置で微粉碎し得るものでなくてはならない。この要求から、樹脂着色剤分散体を脆くするため、この樹脂着色剤分散体を実際に高速で微粉碎する場合に、広い粒径範囲の粒子が形成され易く、特に比較的大きな割合の微粒子（過度に粉碎された粒子）がこれに含まれるという問題が生ずる。更に、このように高度に脆性の材料は、複写機等において現像用トナーとして使用する際、しばしば、更に微粉碎や粉化を受ける。

【 0 0 1 4 】

また、粉碎法では、磁性粉または着色剤等の固体微粒子を樹脂中へ完全に均一に分散することは困難であり、その分散の度合いによっては、かぶりの増大、画像濃度の低下の原因となる。さらに、粉碎法は、本質的に、トナーの表面に磁性酸化鉄粒子が露出してしまうため、トナーの流動性や過酷環境下での帯電安定性にどうしても問題が残る。

【 0 0 1 5 】

すなわち、粉碎法においては、高精細、高画質化で要求されるトナーの微粒子化に限界があり、それに伴い粉体特性特にトナーの均一帯電性および流動性が著しく減衰する。

【 0 0 1 6 】

上述の様な粉碎法によるトナーの問題点を克服するため、更には上記のごとき要求を満たすため懸濁重合法によるトナーの製造方法が提案されている。

【 0 0 1 7 】

懸濁重合によるトナー（以後「重合トナー」と略す）は、トナーの微粒子化が容易に可能であり、更には、得られるトナーの形状が球状であることから流動性に優れ、高画質化に有利となる。

【 0 0 1 8 】

しかしながら、この重合トナー中に磁性体を含むことにより、その流動性及び帯電特性は著しく低下する。これは、磁性粒子は一般的に親水性であるためにトナー表面に存在しやすいためであり、この問題を解決するためには磁性体の有する表面特性の改質が重要となる。

【 0 0 1 9 】

重合トナー中の磁性体の分散性、内包性向上のため、磁性体の表面改質に関しては数多くの提案がなされている。例えば、特開昭 5 9 - 2 0 0 2 5 4 号公報、特開昭 5 9 - 2 0 0 2 5 6 号公報、特開昭 5 9 - 2 0 0 2 5 7 号公報、特開昭 5 9 - 2 2 4 1 0 2 号公報等に磁性体の各種シランカップリング剤処理技術が提案されており、特開昭 6 3 - 2 5 0 6 6 0 号公報、特開平 1 0 - 2 3 9 8 9 7 号公報では、ケイ素元素含有磁性粒子をシランカップリング剤で処理する技術が開示されている。

【 0 0 2 0 】

しかしながら、これらの処理によりトナー中の分散性はある程度向上するものの、磁性体表面の疎水化を均一に行うことが困難であるという問題があり、したがって磁性体同士の合一や疎水化されていない磁性体粒子の発生を避けることができず、トナー中の分散性を良好なレベルまでに向上させるには不十分である。

【 0 0 2 1 】

また、プリンター装置は L E D、L B P プリンターが最近の市場の主流になっており、技術の方向としてより高解像度即ち、従来 3 0 0、6 0 0 d p i であったものが 4 0 0、6 0 0、8 0 0 d p i となって来ている。従って現像方式もこれにともなってより高精細が要求されてきている。また、複写機においても高機能化が進んでおり、そのためデジタル化の方向に進みつつある。この方向は、静電荷像をレーザーで形成する方法が主である為、やはり高解像度の方向に進んで

いる。ここでもプリンターと同様に高解像・高精細の現像方式が要求されてきており、特開平 1 - 1 1 2 2 5 3 号公報、特開平 2 - 2 8 4 1 5 8 号公報などでは粒径の小さいトナーが提案されているが、前述した種々の課題の解決については検討の余地が残されている。

【 0 0 2 2 】

更に、潜像を現像するためのトナーとしては、キャリアとトナーからなる二成分系現像剤、及びキャリアを必要としない一成分系トナー（磁性トナー、非磁性トナー）が知られている。二成分系では主にキャリアとトナーの摩擦によって、一成分系では主にトナーと帯電付与部材との摩擦によって、トナーへの帯電が行われる。また、トナーとしては、二成分系、一成分系の差異によらず、トナー及びトナーの流動特性、帯電特性等を改善する目的でトナー母粒子に外部添加剤として無機微粉末を添加する方法が提案され、広く用いられている。

【 0 0 2 3 】

例えば、特開平 5 - 6 6 6 0 8 号公報、特開平 4 - 9 8 6 0 号公報等で疎水化処理を施した無機微粉末若しくは疎水化処理した後さらにシリコンオイル等で処理した無機微粉末を添加、または特開昭 6 1 - 2 4 9 0 5 9 号公報、特開平 4 - 2 6 4 4 5 3 号公報、特開平 5 - 3 4 6 6 8 2 号公報で疎水化処理無機微粉末とシリコンオイル処理無機微粉末を併用添加する方法が知られている。

【 0 0 2 4 】

また、外部添加剤として導電性微粒子を添加する方法は数多く提案されている。例えば、導電性微粒子としてのカーボンブラックは、トナーに導電性を付与するため、またはトナーの過剰な帯電を抑制しトリボ分布を均一化させるため等の目的で、トナー表面に付着または固着するための外部添加剤として用いることが広く知られている。また、特開昭 5 7 - 1 5 1 9 5 2 号公報、特開昭 5 9 - 1 6 8 4 5 8 号公報、特開昭 6 0 - 6 9 6 6 0 号公報では、高抵抗磁性トナーにそれぞれ酸化スズ、酸化亜鉛、酸化チタンの導電性微粒子を外部添加することが開示されている。また、特開昭 5 6 - 1 4 2 5 4 0 号公報では、高抵抗磁性トナーに酸化鉄、鉄粉、フェライトの如き導電性磁性粒子を添加し、導電性磁性粒子に磁性トナーへの電荷誘導を促進させることで現像性と転写性を両立するトナーが提

案されている。更に、特開昭61-275864号公報、特開昭62-258472号公報、特開昭61-141452号公報、特開平02-120865号公報では、トナーにグラファイト、マグネタイト、ポリピロール導電性粒子、ポリアニリン導電性粒子を添加することが開示されているほか、多種多様な導電性微粒子をトナーに添加することが知られている。

【0025】

従来、画像形成方法としては、静電記録法、磁気記録法、トナージェット法など多数の方法が知られている。例えば、電子写真法は、一般には潜像担持体としての光導電性物質を利用した感光体上に、種々の手段により電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーで現像を行って可視像とし、必要に応じて紙などの記録媒体にトナー像を転写した後、熱・圧力等により記録媒体上にトナー画像を定着して画像を得るものである。

【0026】

一般には、この際、転写後に潜像担持体上に記録媒体に転写せずに残余したトナーが、種々の方法でクリーニングされ廃トナーとして廃トナー容器に蓄えられるクリーニング工程を経て、上述の工程が繰り返される画像形成方法が用いられてきた。

【0027】

このクリーニング工程については、従来ブレードクリーニング、ファークラスクリーニング、ローラークリーニング等が用いられていた。いずれの方法も力学的に転写残余のトナーを掻き落とすか、またはせき止めて廃トナー容器へと捕集されるものであった。よって、このような部材が潜像担持体表面に押し当てられることに起因する問題が生じていた。例えば、部材を強く押し当てることにより潜像担持体を摩耗させ短命化することが挙げられる。装置面からみると、かかるクリーニング装置を具備するために装置が必然的に大きくなり装置のコンパクト化を目指すときのネックになっていた。更には、省資源、廃棄物削減の観点及びトナーの有効活用と言う意味で廃トナーのでないシステム、定着性、耐オフセット性にすぐれたシステムが望まれていた。

【0028】

これに対し、廃トナーのでないシステムとして、現像兼クリーニング又はクリーナレスと呼ばれる技術も提案されている。

【0029】

しかしながら、従来の現像兼クリーニング又はクリーナレスに関する技術の開示は、特開平5-2287号公報にあるように画像上に転写残余のトナーの影響によるポジメモリ、ネガメモリなどに焦点を当てたものが主であった。しかし、電子写真の利用が進んでいる今日、様々な記録媒体に対してトナー像を転写する必要性がでてきており、この意味で様々な記録媒体に対し満足するものではなかった。

【0030】

クリーナレスに関連する技術の開示を行っているものに特開昭59-133573号公報、特開昭62-203182号公報、特開昭63-133179号公報、特開昭64-20587号公報、特開平2-302772号公報、特開平5-2289号公報、特開平5-53482号公報、特開平5-61383号公報等があるが、望ましい画像形成方法については述べられておらず、トナー構成についても言及されていなかった。

【0031】

また、トナーにより可視像を形成する工程についても種々の方法が知られている。例えば、電氣的潜像を可視化する方法としては、カスケード現像法、加圧現像法、キャリアとトナーからなる二成分系トナーを用いる磁気ブラシ現像法等が知られている。さらに、トナー担持体が潜像担持体と非接触でトナーをトナー担持体から潜像担持体へ飛翔させる非接触一成分現像法、磁性トナーを用い中心に磁極を配した回転スリーブを用い感光体上とスリーブ上の間を電界にて飛翔させる磁性一成分現像方法、更にはトナー担持体を潜像担持体に圧接させ電界によってトナーを転移させる接触一成分現像法も用いられている。

【0032】

現像兼クリーニング又はクリーナレスに好ましく適用される現像方法として、従来は本質的にクリーニング装置を有さない現像兼クリーニングでは、潜像担持体表面をトナー及びトナー担持体により擦る構成が必須とされてきたため、トナ

一が潜像担持体に接触する接触現像方法が多く検討されてきた。これは、現像手段において転写残トナーを回収するために、トナーが潜像担持体に接触し、擦る構成が有利であると考えられるためである。しかしながら、接触現像方法を適用した現像兼クリーニング又はクリーナレスプロセスでは、長期間使用によるトナー劣化、トナー担持体表面劣化、感光体表面劣化又は磨耗等を引き起こし、耐久特性に対して十分な解決がなされていない。そのため、非接触現像方法による現像兼クリーニング方法が望まれていた。

【0033】

また、電子写真装置や静電記録装置等に用いられる画像形成方法において、電子写真感光体・静電記録誘電体等の像担持体上に潜像を形成する方法についても様々な方法が知られている。例えば、電子写真法では、潜像担持体としての光導電性物質を利用した感光体上を所要の極性・電位に一樣に帯電処理した後に、画像パターン露光を施すことにより電氣的潜像を形成する方法が一般的である。

【0034】

従来、潜像担持体を所要の極性・電位に一樣に帯電処理（除電処理も含む）する帯電装置としてはコロナ帯電器（コロナ放電器）がよく使用されていた。コロナ帯電器は非接触型の帯電装置であり、ワイヤ電極等の放電電極と該放電電極を囲むシールド電極を備え、放電開口部を被帯電体である像担持体に対向させて非接触に配設し、放電電極とシールド電極に高圧を印加することにより生じる放電電流（コロナシャワー）に像担持体面をさらすことで像担持体面を所定に帯電させるものである。

【0035】

近年では、潜像担持体等の被帯電体の帯電装置として、コロナ帯電器に比べて低オゾン・低電力等の利点があることから接触帯電装置が多く提案され、また実用化されている。

【0036】

接触帯電装置は、像担持体等の被帯電体に、ローラー型（帯電ローラー）、ファブラシ型、磁気ブラシ型、ブレード型等の導電性の帯電部材（接触帯電部材・接触帯電器）を接触させ、この接触帯電部材に所定の帯電バイアスを印加して

被帯電体面を所定の極性・電位に帯電させるものである。

【0037】

接触帯電の帯電機構（帯電のメカニズム、帯電原理）には、（１）放電帯電機構と（２）直接注入帯電機構の２種類の帯電機構が混在しており、どちらが支配的であるかにより各々の特性が現れる。

【0038】

（１）放電帯電機構

接触帯電部材と被帯電体との微小間隙に生じる放電現象により被帯電体表面が帯電する機構である。

放電帯電機構は接触帯電部材と被帯電体に一定の放電しきい値を有するため、帯電電位より大きな電圧を接触帯電部材に印加する必要がある。また、コロナ帯電器に比べれば発生量は格段に少ないけれども放電生成物を生じることが原理的に避けられないため、オゾンなど活性イオンによる弊害は避けられない。

【0039】

（２）直接注入帯電機構

接触帯電部材から被帯電体に直接に電荷が注入されることで被帯電体表面が帯電する系である。直接帯電、または注入帯電、または電荷注入帯電とも称される。より詳しくは、中抵抗の接触帯電部材が被帯電体表面に接触して、放電現象を介さずに、つまり放電を基本的に用いないで被帯電体表面に直接電荷注入を行うものである。よって、接触帯電部材への印加電圧が放電閾値以下の印加電圧であっても、被帯電体を印加電圧相当の電位に帯電することができる。この帯電系はイオンの発生を伴わないため放電生成物による弊害は生じない。しかし、直接注入帯電であるため、接触帯電部材の被帯電体への接触性が帯電性に大きく効いてくる。そこでより高い頻度で被帯電体に接触する構成をとるため、接触帯電部材はより密な接触点を持つ、被帯電体との速度差を多く持つ等の構成が必要となる。

【0040】

接触帯電装置は、接触帯電部材として導電ローラー（帯電ローラー）を用いたローラー帯電方式が帯電の安定性という点で好ましく、広く用いられている。従

来のローラー帯電における帯電機構は前記（１）の放電帯電機構が支配的である。帯電ローラーは、導電または中抵抗のゴム材または発泡体を用いて作成される。さらにこれらを積層して所望の特性を得たものもある。

【 0 0 4 1 】

帯電ローラーは被帯電体との一定の接触状態を得るために弾性を持たせているが、そのため摩擦抵抗が大きく、多くの場合、被帯電体に従動または若干の速度差をもって駆動される。従って、直接注入帯電しようとしても、絶対的帯電能力の低下や接触性の不足やローラー形状による接触ムラや被帯電体の付着物による帯電ムラが生じる場合がある。

【 0 0 4 2 】

図 1 は電子写真法における接触帯電の帯電効率例を表したグラフである。横軸に接触帯電部材に印加したバイアス、縦軸にはその時得られた被帯電体（以下、感光体と記す）帯電電位を表すものである。ローラー帯電の場合の帯電特性は A で表される。即ち凡そ -500 V の放電閾値を過ぎてから帯電が始まる。従って、 -500 V に帯電する場合は -1000 V の直流電圧を印加するか、または、 -500 V 直流の帯電電圧に加えて、放電閾値以上の電位差を常に持つようにピーク間電圧 1200 V の交流電圧を印加して感光体電位を帯電電位に収束させる方法が一般的である。

【 0 0 4 3 】

より具体的に説明すると、厚さ $25\text{ }\mu\text{ m}$ の OPC 感光体に対して帯電ローラーを加圧当接させた場合には、約 640 V 以上の電圧を印加すれば感光体の表面電位が上昇し始め、それ以降は印加電圧に対して傾き 1 で線形に感光体表面電位が増加する。この閾値電圧を帯電開始電圧 V_{th} と定義する。

【 0 0 4 4 】

つまり、電子写真に必要とされる感光体表面電位 V_d を得るためには帯電ローラーには $V_d + V_{th}$ という必要とされる以上の DC 電圧が必要となる。このようにして DC 電圧のみを接触帯電部材に印加して帯電を行う方法を「DC 帯電方式」と称する。

【 0 0 4 5 】

しかし、DC帯電においては環境変動等によって接触帯電部材の抵抗値が変動するため、また、感光体が削れることによって膜厚が変化すると V_{th} が変動するため、感光体の電位を所望の値にすることが難しかった。

【0046】

このため、更なる帯電の均一化を図るために特開昭63-149669号公報に開示されるように、所望の V_d に相当するDC電圧に $2 \times V_{th}$ 以上のピーク間電圧を持つAC成分を重畳した電圧を接触帯電部材に印加する「AC帯電方式」が用いられる。これは、ACによる電位のならし効果を目的としたものであり、被帯電体の電位はAC電圧のピークの中央である V_d に収束し、環境等の外乱には影響されることはない。

【0047】

ところが、このような接触帯電装置においても、その本質的な帯電機構は、接触帯電部材から感光体への放電現象を用いているため、先に述べたように接触帯電部材に印加する電圧は感光体表面電位以上の値が必要とされ、微量のオゾンは発生する。

【0048】

また、帯電均一化のためにAC帯電を行った場合にはさらなるオゾンの発生、AC電圧の電界による接触帯電部材と感光体の振動騒音（AC帯電音）の発生、また、放電による感光体表面の劣化等が顕著になり、新たな問題点となっていた。

【0049】

また、ファークラシ帯電は、接触帯電部材として導電性繊維のブラシ部を有する部材（ファークラシ帯電器）を用い、その導電性繊維ブラシ部を被帯電体としての感光体に接触させ、所定の帯電バイアスを印加して感光体面を所定の極性・電位に帯電させるものである。このファークラシ帯電もその帯電機構は前記（1）の放電帯電機構が支配的である。

【0050】

ファークラシ帯電器は固定タイプとロールタイプが実用化されている。中抵抗の繊維を基布に折り込みパイル状に形成したものを電極に接着したものが固定タ

イプで、ロールタイプはパイルを芯金に巻き付けて形成する。繊維密度としては 100 本/mm^2 程度のものが比較的容易に得られるが、直接注入帯電により十分均一な帯電を行うにはそれでも接触性は不十分であり、直接注入帯電により十分均一な帯電を行うには感光体に対し機械構成としては困難なほどに速度差を持たせる必要があり、現実的ではない。

【0051】

このファークラシ帯電の直流電圧印加時の帯電特性は図1のBに示される特性をとる。従って、ファークラシ帯電の場合も、固定タイプ、ロールタイプのどちらも多くは、高い帯電バイアスを印加し、放電現象を用いて帯電を行っている。

【0052】

これらに対し、磁気ブラシ帯電は、接触帯電部材として導電性磁性粒子をマグネットロール等で磁気拘束してブラシ状に形成した磁気ブラシ部を有する部材（磁気ブラシ帯電器）を用い、その磁気ブラシ部を被帯電体としての感光体に接触させ、所定の帯電バイアスを印加して感光体面を所定の極性・電位に帯電させるものである。この磁気ブラシ帯電の場合はその帯電機構は前記（2）の直接注入帯電機構が支配的である。

【0053】

磁気ブラシ部を構成させる導電性磁性粒子として粒径 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ のものを用い、感光体と十分速度差を設けることで、均一に直接注入帯電を可能にする。図1の帯電特性グラフのCにあるように、印加バイアスとほぼ比例した帯電電位を得ることが可能になる。

【0054】

しかしながら、機器構成が複雑であること、磁気ブラシ部を構成している導電性磁性粒子が脱落して感光体に付着する場合がある等の弊害もある。

【0055】

ここで、これらの接触帯電方法を現像兼クリーニング方法、クリーナーレス画像形成方法に適用した場合を考える。

【0056】

現像兼クリーニング方法、クリーナーレス画像形成方法では、クリーニング部

材を有さないために感光体上に残余する転写残トナーが、そのまま接触帯電部材と接触し、付着または混入する。また、放電帯電機構が支配的である帯電方法の場合には、放電エネルギーによるトナー劣化に起因する帯電部材への付着性の悪化も生ずる。一般的に用いられている絶縁性トナーが接触帯電部材に付着または混入すると、帯電性の低下が起こる。

【 0 0 5 7 】

この被帯電体の帯電性の低下は、放電帯電機構が支配的である帯電方法の場合には、接触帯電部材表面に付着したトナー層が放電電圧を阻害する抵抗となるあたりから急激に起こる。これに対し、直接注入帯電機構が支配的である帯電方法の場合には、付着または混入した転写残トナーが接触帯電部材表面と被帯電体との接触確率を低下させることにより被帯電体の帯電性が低下する。

【 0 0 5 8 】

この被帯電体の一様帯電性の低下は、画像露光後の静電潜像のコントラスト及び均一性の低下となり、画像濃度を低下させるまたはカブリを増大させる。また、現像兼クリーニング方法、クリーナーレス画像形成方法では、感光体上の転写残トナーの帯電極性及び帯電量を制御し、現像工程で安定して転写残トナーを回収し、回収トナーが現像特性を悪化させないようにすることがポイントとなり、転写残トナーの帯電極性及び帯電量の制御を帯電部材によって行うこととなる。

【 0 0 5 9 】

これについて具体的に一般的なレーザープリンターを例として説明する。マイナス極性電圧を印加する帯電部材、マイナス帯電性の感光体及びマイナス帯電性のトナーを用いる反転現像の場合、その転写工程において、プラス極性の転写部材によって可視化された像を記録媒体に転写することになるが、記録媒体の種類（厚み、抵抗値、誘電率等の違い）と画像面積等の関係により、転写残余のトナーの帯電極性がプラスからマイナスまで変動する。

【 0 0 6 0 】

しかし、マイナス帯電性の感光体を帯電する際のマイナス極性の帯電部材により、感光体表面と共に転写残余のトナーまでもが、転写工程においてプラス極性に振れていたとしても、一様にマイナス側へ帯電極性を揃えることが出来る。こ

れゆえ、現像方法として反転現像を用いた場合、トナーの現像されるべき明部電位部にはマイナスに帯電された、転写残余のトナーが残り、トナーの現像されるべきでない暗部電位には、現像電界の関係上トナー担持体の方に引き寄せられ、暗部電位をもつ感光体上に転写残トナーは残留することなく回収される。すなわち、帯電部材によって感光体の帯電と同時に転写残余のトナーの帯電極性を制御することにより、現像兼クリーニング、クリーナーレス画像形成方法が成立する。

【0061】

しかしながら、転写残トナーが接触帯電部材のトナー帯電極性の制御能力以上に、接触帯電部材に付着または混入すると、一様に転写残トナーの帯電極性を揃えることができず、現像部材によってトナーを回収することが困難となる。また、トナー担持体に摺擦等の機械的力によって回収されたとしても、転写残トナーの帯電が均一に揃えられていないと、トナー担持体上のトナーの帯電性に悪影響を及ぼし、現像特性を低下させる。

【0062】

すなわち、現像兼クリーニング、クリーナーレス画像形成方法に於いては、転写残トナーの帯電部材通過時の帯電制御特性及び帯電部材への付着・混入特性が、耐久特性、画像品質特性に密接につながっている。

【0063】

帯電ムラを防止し安定した均一帯電を行うために、接触帯電部材に被帯電体面との接触面に粉末を塗布する構成も特公平7-99442号公報に開示されている。しかしながら、接触帯電部材（帯電ローラー）が被帯電体（感光体）に従動回転（速度差駆動なし）であり、スコロトロン等のコロナ帯電器と比べるとオゾン生成物の発生は格段に少なくなっているものの、帯電原理は前述のローラー帯電の場合と同様に依然として放電帯電機構を主としている。特に、より安定した帯電均一性を得るためにはDC電圧にAC電圧を重ねた電圧を印加するために、放電によるオゾン生成物の発生はより多くなってしまう。よって、長期に装置を使用した場合には、オゾン生成物による画像流れ等の弊害が現れやすい。更に、クリーナーレスの画像形成装置に適用した場合には、転写残トナーの混入のた

め塗布した粉末が均一に帯電部材に付着していることが困難となり、均一帯電を行う効果が薄れてしまう。

【 0 0 6 4 】

また、特開平 5 - 1 5 0 5 3 9 号公報には、接触帯電を用いた画像形成方法において、長時間画像形成を繰り返すうちにブレードクリーニングしきれなかったトナー粒子やシリカ微粒子が帯電手段の表面に付着・蓄積することによる帯電阻害を防止するために、トナー中に、少なくとも顕画粒子と、顕画粒子より小さい平均粒径を有する導電性粒子を含有することが開示されている。しかし、ここで用いられた接触帯電または近接帯電は放電帯電機構によるもので、直接注入帯電機構ではなく、放電帯電による前述の問題がある。

【 0 0 6 5 】

更に、クリーナーレスの画像形成装置へ適用した場合には、クリーニング機構を有する場合と比較して多量の導電性微粉体及び転写残トナーが帯電工程を通過することによる帯電性への影響、これら多量の導電性微粉体及び転写残トナーの現像工程における回収性、回収された導電性微粉体及び転写残トナーによるトナーの現像特性への影響に関して何ら考慮されていない。更に、接触帯電に直接注入帯電機構を適用した場合には、導電性微粉体が接触帯電部材に必要量供給されず、転写残トナーの影響による帯電不良を生じてしまう。

【 0 0 6 6 】

また、近接帯電では、多量の導電性微粉体及び転写残トナーにより感光体を均一帯電することが困難であり、転写残トナーのパターンを均す効果が得られないため転写残トナーのパターン画像露光を遮光するためのパターンゴーストを生ずる。更に、画像形成中の電源の瞬断または紙詰まり時にはトナーによる機内汚染が著しくなる。

【 0 0 6 7 】

また、現像兼クリーニング画像形成方法に於いて、転写残トナーの帯電部材通過時の帯電制御特性を向上させることで現像兼クリーニング性能を向上させるものとして、特開平 1 1 - 1 5 2 0 6 号公報では、特定のカーボンプラック及び特定のアゾ系鉄化合物を含有するトナー粒子と無機微粉末とを有するトナーを用い

た画像形成方法が提案されている。更に、現像兼クリーニング画像形成方法に於いて、トナーの形状係数を規定した転写効率に優れたトナーにより、転写残トナー量を減少させることで現像兼クリーニング性能を向上させることも提案されている。しかしながら、ここで用いられた接触帯電も放電帯電機構によるもので、直接注入帯電機構ではなく、放電帯電による前述の問題がある。更に、これらの提案は、接触帯電部材の転写残トナーによる帯電性低下を抑制する効果はあっても、帯電性を積極的に高める効果は期待できない。

【0068】

更には、市販の電子写真プリンターの中には、転写工程と帯電工程の間に感光体に当接するローラー部材を用い、現像での転写残トナー回収性を補助または制御する現像兼クリーニング画像形成装置もある。このような画像形成装置は、良好な現像兼クリーニング性を示し、廃トナー量を大幅に減らすことができるが、コストが高くなり、小型化の点でも現像兼クリーニングの利点を損ねている。

【0069】

これらに対し、特開平10-307456号公報において、トナー粒子及びトナー粒径の $1/2$ 以下の粒径を有する導電性を有する導電性微粉体を含むトナーを、直接注入帯電機構を用いた現像兼クリーニング画像形成方法に適用した画像形成装置が開示されている。この提案によると、放電生成物を生ずることなく、廃トナー量を大幅に減らすことが可能な、低コストで小型化に有利な現像兼クリーニング画像形成装置が得られ、帯電不良、画像露光の遮光または拡散を生じない良好な画像が得られる。

【0070】

また、特開平10-307421号公報においては、トナー粒径の $1/50 \sim 1/2$ の粒径を有する導電性粒子を含むトナーを、直接注入帯電機構を用いた現像兼クリーニング画像形成方法に適用し導電性粒子に転写促進効果を持たせた画像形成装置が開示されている。

【0071】

更に、特開平10-307455号公報では導電性微粉体の粒径を構成画素1画素の大きさ以下とすること、及びより良好な帯電均一性を得るために導電性微

粉体の粒径を $10\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{ m}$ とすることが記載されている。

【0072】

特開平 1 0 - 3 0 7 4 5 7 号公報では人の視覚特性を考慮して帯電不良部の画像への影響を視覚的に認識されにくい状態とするために導電性粒子を約 $5\text{ }\mu\text{ m}$ 以下、好ましくは $20\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{ m}$ とすることが記載されている。

【0073】

更に、特開平 1 0 - 3 0 7 4 5 8 号公報によれば、導電性微粉体の粒径はトナー粒径以下とすることで、現像時にトナーの現像を阻害する、または現像バイアスが導電性微粉体を介してリークすることを防止し画像の欠陥をなくすことができること、及び導電性微粉体の粒径を $0.1\text{ }\mu\text{ m}$ より大きく設定することにより、像担持体に導電性微粉体が埋め込まれ露光光を遮光する弊害も解決し優れた画像記録を実現する直接注入帯電機構を用いた現像兼クリーニング画像形成方法が記載されている。

【0074】

特開平 1 0 - 3 0 7 4 5 6 号公報によれば、トナーに導電性微粉体を外部添加し、少なくとも可撓性の接触帯電部材と像担持体との当接部に前記トナー中に含有の導電性微粉体が、現像工程で像担持体に付着し転写工程の後も像担持体上に残留し持ち運ばれて介在していることで、帯電不良、画像露光の遮光を生じない良好な画像が得られる現像兼クリーニング画像形成装置が開示されている。

【0075】

しかしながら、これらの提案も長期にわたる繰り返し使用における安定した性能、解像性を高めるためにより粒径の小さなトナー粒子を用いる場合の性能に更なる改良の余地があった。

【0076】

さらに前述の被帯電体となる、光導電物質で電子写真用感光体として用いられることが公知のものとしては、 Se 、 CdS 、 OPC （有機系感光体）、アモルファスシリコン（以後 a-Si と呼ぶ。）等がある。

【0077】

Se 系の感光体は、電子写真技術の創成期から用いられた伝統的な感光体であ

り、その特性としての感光度、耐久性が良好なため、実用における適用は数多くなされている。現在では、純セレンに比べ感色性が伸び、感光度が高い SeTe が主に使用されているが、これでも、 Se 感光体が本質的に所有している、耐熱性、耐摩耗性、機械強度、経時安定性に問題を有している。すなわち、手を触れたり、息を吹きかけたり、温度の上昇、クリーニング装置による摩擦接触により、結晶化しやすく、性能の劣化を招きやすい。

【0078】

OPC系は、優れた増感剤の発見や増感法の開発により、かなり実用はなされているが、耐摩耗性、耐久性に決定的な欠点を有しているため、それへの対策が急務とされている。上述のように、現在、実用化され、画像形成装置などに応用されている感光体は、感度、耐久性、画質、無公害性等全てにわたって満足されるものではなく、それぞれの感光体の持つ欠点を、トナーまたはプロセス的に補うことにより、画像形成装置として製品化され市場化されているのが現状である。

【0079】

近年、電子複写機やレーザービームプリンターなどの画像形成装置はカラー化、パーソナル化、インテリジェント化と多様化し、メンテナンスフリーを指向するにつれ、新たな特性を有し、高い安定性及び低いコストを持った感光体が望まれ、開発が進められている。その中でも、 a-Si が現有の感光体に変わるべきものとして注目されつつある。

【0080】

a-Si は可視領域全域にわたって高い感光度をもつため、半導体レーザーやカラー用にも対応できる。また表面硬度が高く、長寿命が期待でき、ビッカース硬度で $1500 \sim 2000 \text{ Kg f/mm}^2$ を有し、現有で最も耐久性、耐摩耗性を持つといわれる CdS 感光体の数倍である $50 \sim 100$ 万枚以上の耐刷性能を持っている。耐熱性に対しても、画像形成装置の実用レベルの範囲において十分使用できるものである。しかし、 a-Si 感光体はこのような利点の反面、低コスト化、量産化に問題を有している。

【0081】

また、一般的に a-Si 感光体の表面暗電位は、膜厚に対応するといわれてい

る。現在、実用化されている感光体の表面暗電位は、CdS系では最低でも500V、Se系、OPC系では、600～800Vが必要である。この電位をa-Siで達成するためには膜厚を厚くする必要がある。このため、その膜厚を得るためにはa-Siの製造コストの上昇、生産能力の低下は避けられない問題として生ずることになる。また膜厚の増加は、製造工程時、a-Si膜の異常成長を引き起こしやすくなり、部分的に不均一なa-Si膜ができ、実用上使用不可能となる。

【0082】

このような問題に対し、a-Si感光体の量産性とコストの面、性能面の両面を満足しうるものとして、薄膜化が提案されている。けれども、この方法においては、低電位で現像できるトナーを選択しなければならない。というのは、a-Si膜の薄膜化は、コスト及び生産能力、感光特性を満足しうるものの、その一方で、表面電位がOPCに比べて低下してしまう。

【0083】

従って、a-Si感光体を実用的に使用しうるためには、高い現像能力を有したトナーを用いなければならない。また、高画質や高耐久性などの目的に応じて、薄膜a-Si感光体においては特に、表面性をコントロールする必要も出てくるのも事実である。

【0084】

具体的なa-Si感光体の例としては、a-Siに代表される珪素原子を主成分として含む非単結晶質堆積膜として、例えば水素及び／又はハロゲン（例えばフッ素、塩素等）を含む（例えば水素またはダングリングボンドを補償する）a-Si等のアモルファス堆積膜が高性能、高耐久、無公害な感光体として提案され、その幾つかは実用化されている。特開昭54-86341号公報、USP4,265,991号には、光導電層を主としてa-Siで形成した電子写真感光体の技術が開示されている。また特開昭60-12554号公報には珪素原子を含有する非晶質シリコンからなる光導電層の表面に炭素及びハロゲン原子を含む表面層が開示されており、更に特開平2-111962号公報には、a-Si:H又は、a-C:H感光層上に表面保護潤滑層を設けた感光体が開示されている

が、何れも撥水性や耐摩耗性を向上させる技術であり、電子写真プロセスと感光体の表面層との関係に関する記載はない。

【0085】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、環境に左右されにくく、安定、且つ均一な帯電性能を有し、アモルファスシリコン感光体との組み合わせにおいて、カブリがなく、長時間の使用においても画像濃度が高く、転写性も良好であり、画像再現性に優れたトナーを提供することにある。

【0086】

本発明の目的は、前述のような問題点を解決して、良好な現像兼クリーニング画像形成を可能とする画像形成方法を提供することにある。

【0087】

また、本発明の目的は、放電生成物を生ずることなく、廃トナー量を大幅に減らすことが可能な、低コストで小型化に有利な現像兼クリーニング画像形成を可能とし、かつ長期にわたる繰り返し使用においても、帯電不良を生じない良好な画像が得られる現像兼クリーニング画像形成方法及び装置を提供することにある。

【0088】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、以下の磁性トナーにより前述の課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0089】

すなわち、本発明は、導電性支持体と、シリコン原子を母体とする非単結晶材料で構成された光導電層とを有する像担持体を、該像担持体と当接部を形成して接触する帯電部材に電圧を印加することにより絶対値で250乃至600Vに帯電させる帯電工程と、帯電した像担持体に、静電潜像を形成させる静電潜像形成工程と、トナー担持体上に担持させた磁性トナーを前記静電潜像に転移させて静電潜像を可視化する現像工程と、像担持体上に形成されたトナー像を転写材に静電転写させる転写工程とを含み、像担持体上に繰り返して作像が行われる画像形

成方法に用いられるトナーであって、少なくとも結着樹脂と磁性酸化鉄とを含有し、平均円形度が0.920から0.995であり、鉄及び鉄化合物の遊離率が0.05%から3.00%であり、表面に無機微粉末及び導電性微粉体を有することを特徴とする磁性トナーである。

【0090】

また、本発明は、前記の課題を解決するための手段として、像担持体を帯電させる帯電工程と、帯電した像担持体に静電潜像を形成させる静電潜像形成工程と、トナー担持体上に担持させた磁性トナーを前記静電潜像に転移させて静電潜像を可視化する現像工程と、像担持体上に形成されたトナー像を転写材に静電転写させる転写工程とを含み、像担持体上に繰り返して作像が行われる画像形成方法において、帯電工程は、像担持体と当接部を形成して接触する帯電部材に電圧を印加して像担持体を帯電させる工程であり、像担持体は、導電性支持体と、シリコン原子を母体とする非単結晶材料で構成された光導電層とを有し、絶対値で250乃至600Vに帯電され、トナーは、少なくとも結着樹脂と磁性酸化鉄とを含有し、平均円形度が0.920から0.995であり、鉄及び鉄化合物の遊離率が0.05%から3.00%であり、表面に無機微粉末及び導電性微粉体を有する磁性トナーであることを特徴とする画像形成方法を提供する。

【0091】

また、本発明は、前記の課題を解決するための手段として、像担持体と、像担持体を帯電させる帯電手段と、帯電した像担持体に静電潜像を形成させる静電潜像形成手段と、トナー担持体を有しこのトナー担持体上に担持させた磁性トナーを前記静電潜像に転移させて静電潜像を可視化する現像手段と、像担持体上に形成されたトナー像を転写材に静電転写させる転写手段とを有し、像担持体上に繰り返して作像が行われる画像形成に用いる画像形成装置において、帯電手段は、前記像担持体と当接部を形成して接触する帯電部材を有し、この帯電部材に電圧を印加して像担持体を帯電させる手段であり、像担持体は、導電性支持体と、シリコン原子を母体とする非単結晶材料で構成された光導電層とを有し、絶対値で250乃至600Vに帯電され、トナーは、少なくとも結着樹脂と磁性酸化鉄とを含有し、平均円形度が0.920から0.995であり、鉄及び鉄化合物の遊

離率が 0.05% から 3.00% であり、表面に無機微粉末及び導電性微粉体を有する磁性トナーであることを特徴とする画像形成装置を提供する。

【0092】

本発明では、前記当接部に粒子が介在することが、帯電均一性を向上させ、かつ長期にわたって安定した帯電均一性を実現する上で好ましい。

【0093】

また、本発明では、前記像担持体が、絶対値で 250 乃至 550 V に、好ましくは 250 乃至 500 V に帯電されることが、画像不良の発生を防止する上で好ましい。

【0094】

また、本発明では、前記磁性トナーの重量平均粒径が $3 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが、良好な現像特性による画像形成を行う上で好ましい。

【0095】

また、本発明では、前記磁性トナーの磁場 79.6 kA/m における磁化の強さが $10 \sim 50 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であることが、トナー飛散等を防止し、かつ高画質の画像を形成する上で好ましい。

【0096】

また、本発明では、前記磁性トナーの鉄及び鉄化合物の遊離率が 0.05% から 2.00%、より好ましくは 0.05% から 1.50%、さらに好ましくは 0.05% から 0.80% であることが、良好な帯電特性による画像形成を行う上で好ましい。

【0097】

また、本発明では、前記磁性トナーの平均円形度が 0.950 から 0.995、より好ましくは 0.970 から 0.995 であることが、磁性トナーの良好な転写性を実現する上で好ましい。

【0098】

また、本発明では、前記磁性トナーのモード円形度が 0.99 以上であることが、磁性トナーの良好な帯電特性や転写性等を実現する上で好ましい。

【0099】

また、本発明では、前記磁性酸化鉄が、水系媒体中でカップリング剤を加水分解することにより表面処理されたものであることが、磁性トナーの上記平均円形度を実現し、かつ磁性トナーの帯電特性をより向上させる上で好ましい。

【0100】

また、本発明では、前記磁性トナーは、一次平均粒径が4～80nmの無機微粉末を有することが、磁性トナーの流動性を向上させるなどの観点から好ましく、一次平均粒径が4～80nmのシリカ、酸化チタン、アルミナから選ばれる少なくとも一種の無機微粉末またはその複酸化物を有することがより好ましい。

【0101】

また、本発明では、前記磁性トナーは、疎水化处理されている無機微粉末を有することが、環境等の条件による帯電特性の変動等を抑制する上で好ましく、無機微粉末は少なくともシリコンオイルで、さらには少なくともシラン化合物及びシリコンオイルで処理されていることがより好ましい。

【0102】

また、本発明では、前記磁性トナーは、抵抗値が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、トナーの体積平均粒径よりも小さい非磁性導電性微粉体を、磁性トナー全体に対し0.2～10質量%有することが、長期にわたる安定した像担持体の帯電を実現する上で好ましい。

【0103】

また、本発明では、前記非磁性導電性微粉体の抵抗値が $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが、磁性トナーの帯電と帯電手段による像担持体の帯電とを良好な範囲で行う上で好ましい。

【0104】

また、本発明では、前記磁性トナーが有する導電性微粉体は、少なくとも表面が金属酸化物であり、該金属酸化物の主金属に対し0.1～5原子%の異原子を含有する金属酸化物であるか、または酸素欠損型の金属酸化物であることが、トナー等の帯電特性を調整する上で好ましい。

【0105】

また、本発明では、前記磁性トナーは、トナー全体に対し0.1～20質量%

のワックスを含有することが、トナーの耐オフセット性を向上させる上で好ましい。

【0106】

また、本発明では、前記ワックスの示差熱分析による融点の吸熱ピークが40～110℃、より好ましくは45～90℃であることが、耐高温オフセット性と耐低温オフセット性との両方を実現する上で好ましい。

【0107】

また、本発明では、前記像担持体を直接加温する手段を設けないことが、画像形成に要する消費電力の省力化を実現する上で好ましい。また、トナー融着を抑制する観点からも好ましい。

【0108】

また、本発明では、前記像担持体が、導電性支持体と、シリコン原子を母体とする非単結晶材料で構成された光導電層と、この光導電層とは組成の異なる非単結晶材料で構成された最表面層とを有し、該最表面層が非単結晶水素化炭素膜よりなることが、像担持体の長寿命化の観点から好ましい。

【0109】

また、本発明では、前記現像工程がトナー像を転写材上に転写した後に像担持体に残留したトナーを回収するクリーニング工程を兼ねていることが、エコロジー及び装置の小型化等の観点から好ましい。

【0110】

また、本発明では、前記帯電工程において、介在する粒子が導電性微粉体であることが、高画質画像を安定して形成する上で好ましく、帯電部材と像担持体との当接部に 10^3 個/mm²以上の導電性微粉体が介在した状態で像担持体を帯電する工程であることがより好ましい。

【0111】

また、本発明では、前記帯電工程は、当接部を形成する前記帯電部材の表面の移動速度と前記像担持体の表面の移動速度が、相対的速度差を有しつつ像担持体を帯電する工程であることが、像担持体の均一帯電を実現する上で好ましく、帯電部材と像担持体が互いに逆方向に移動しつつ像担持体を帯電する工程であるこ

とがより好ましい。

【0 1 1 2】

また、本発明では、前記帯電工程は、アスカーC硬度が50度以下のローラー部材に電圧を印加することにより像担持体を帯電する工程であることが、像担持体と帯電部材との接触性を向上させ、より均一に像担持体を帯電させる上で好ましい。

【0 1 1 3】

また、本発明では、前記帯電工程は、体積固有抵抗値が $10^3 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ のローラー部材に電圧を印加することにより像担持体を帯電する工程であるが好ましい。

【0 1 1 4】

また、本発明では、前記帯電工程は、ローラー部材に電圧を印加することにより像担持体を帯電する工程であり、該ローラー部材は少なくとも表面に球形換算での平均セル径が $5 \sim 300 \mu\text{m}$ である窪みを有しており、該窪みを空隙部としたローラー部材表面の空隙率が $15 \sim 90\%$ であることが好ましい。

【0 1 1 5】

また、本発明では、前記帯電工程は、導電性を有するブラシ部材に電圧を印加することにより像担持体を帯電する工程であっても良い。

【0 1 1 6】

また、本発明では、前記帯電工程は、帯電部材に直流電圧、または直流印加における放電開始電圧を V_{th} としたときに $2 \times V_{th}$ 未満のピーク間電圧を有する交流電圧を直流電圧に重畳した電圧を印加することにより像担持体を帯電する工程であることが、オゾンの発生を伴わない像担持体の帯電を実現する上で好ましく、帯電部材に直流電圧、または直流印加における放電開始電圧(V_{th})未満のピーク間電圧を有する交流電圧を直流電圧に重畳した電圧を印加することにより、実質的に放電現象を伴うことなく像担持体を帯電する工程であることが、さらに省力化を実現する上で好ましい。

【0 1 1 7】

また、本発明では、前記帯電工程は、介在する粒子が磁性粒子であること、す

なわち磁性粒子を磁気拘束し形成される磁気ブラシを該像担持体の表面に当接させ、該磁気ブラシに電圧を印加することにより該像担持体の表面を帯電させる磁気ブラシ帯電器により帯電する工程であることが、像担持体を均一に帯電し、かつ像担持体の帯電部材との摺擦による削れをより防止する上で好ましい。

【0118】

また、本発明では、前記磁性粒子の体積平均径は、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、前記磁性粒子の体積抵抗値は、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましい。

【0119】

また、本発明では、前記静電潜像形成工程は、像露光により像担持体の帯電面に静電潜像として画像情報を書き込むことが好ましい。

【0120】

また、本発明では、前記現像工程は、トナー担持体上に $5 \sim 50 \text{ g/m}^2$ のトナー層を形成し、トナー層からトナーを像担持体上に転移させ静電潜像を現像する工程であることが好ましく、前記現像工程において、該トナー担持体と対向して微小間隔をもって配設される強磁性金属ブレードによりトナー担持体上のトナー量を規制することが、トナーの劣化を抑制しつつ上記層厚を規制する上で好ましい。

【0121】

また、本発明では、前記現像工程は、像担持体とトナー担持体を対向させる間隙が $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ であることが好ましく、前記現像工程は、像担持体とトナー担持体との間隙よりも層厚が小さなトナー層をトナー担持体上に形成し、該トナー層からトナーを像担持体上に転移させ静電潜像を現像する工程であることが、像担持体の削れやトナーの劣化のより少ない画像形成を実現する上で好ましい。

【0122】

また、本発明では、前記現像工程は、トナーを担持するトナー担持体と像担持体の間に少なくとも交番電界を現像バイアスとして印加して像担持体の静電潜像を現像する工程であり、該交番電界はピークツーピークの電界強度で 3×10^6

$\sim 1 \times 10^7 \text{ V/m}$ 、周波数 $100 \sim 5000 \text{ Hz}$ であることが好ましい。

【0123】

また、本発明では、前記転写工程は、転写部材が転写時に転写材を介して像担持体に当接して、像担持体上のトナー像を転写材に転写する接触転写工程であることが好ましい。

【0124】

【発明の実施の形態】

最初に本発明の磁性トナーについて説明し、その後、該トナーを用いた画像形成方法、および画像形成装置について説明する。

本発明において、トナーは少なくとも結着樹脂と磁性酸化鉄とを含有し、平均円形度が $0.920 \sim 0.995$ の範囲にあり、鉄及び鉄化合物の遊離率が $0.05 \sim 3.00\%$ の範囲にあり、且つトナー粒子表面に無機微粉末および導電性微粉体を有することが必須である。

【0125】

平均円形度が 0.920 以上となると、トナー表面の凹凸がある程度緩和された形状となり、本発明のトナーの構成成分である無機微粉末および導電性微粉体の付着状態が均一になり電子写真プロセスに適用する上で必要な流動性が得られる。 0.920 未満であると所望の流動性が得られない傾向にあるため、好ましくない。

【0126】

本発明の画像形成方法において現像工程が像担持体上の残留トナーを回収する工程を兼ねている場合には、導電性微粉体が顕画粒子とは別に挙動し帯電工程へ供給されて像担持体を帯電させる作用をする。このときにトナーの平均円形度が 0.920 未満であると効率良く導電性微粉体を帯電工程へ供給できなくなる傾向があるため、あまり好ましくない。

【0127】

トナーの平均円形度が高くなると本発明の画像形成方法への適性がより良化する傾向があり、トナーの平均円形度は 0.950 以上が好ましく、 0.970 以上がさらに好ましい。

【0128】

平均円形度が0.970以上のトナー（トナー粒子群で構成される粉体）から構成されるトナーは転写性に非常に優れている。これはトナー粒子と感光体との接触面積が小さく、鏡像力やファンデルワールス力等に起因するトナー粒子の感光体への付着力が低下するためと考えられる。従って、このようなトナーを用いれば転写率が高く、転写残トナーが非常に低減するため、帯電部材と感光体との圧接部におけるトナーが非常に少なく、トナー融着が防止され、画像欠陥が著しく抑制されるものと考えられる。

【0129】

さらに、平均円形度が0.970以上のトナー粒子は表面のエッジ部がほとんど無いため、帯電部材と感光体との圧接部において摩擦が低減され、感光体表面の削れが抑制されることも挙げられる。これらの効果は、転写中抜けの発生しやすい接触転写工程を含む画像形成方法においては、より顕著となって現れる。平均円形度が高い場合でも主として存在する粒子の円形度が低いと効果が不十分な場合もあるため、特に、後に説明するモード円形度が0.99以上であると、円形度が0.99以上の粒子が主として存在することから、上記の効果が顕著に表れるので好ましい。

【0130】

また、本発明のトナーとして好ましい0.970以上の平均円形度、0.99以上のモード円形度を有することによって、トナー担持体上でのトナーの穂立ちが細かく密になることによって、帯電が均一化されさらにカブリが大幅に減少する。

【0131】

本発明における平均円形度は、粒子の形状を定量的に表現する簡便な方法として用いたものであり、本発明では東亜医用電子製フロー式粒子像分析装置「FPIA-1000」を用いて測定を行い、 $3\mu\text{m}$ 以上の円相当径の粒子群について測定された各粒子の円形度（ C_i ）を下式（1）によりそれぞれ求め、さらに下式（2）で示すように測定された全粒子の円形度の総和を全粒子数（ m ）で除した値を平均円形度（ C_a ）と定義する。

【0 1 3 2】

【数 1】

式 (1)

$$\text{円形度 (C i)} = \frac{\text{粒子像と同じ投影面積を持つ円の周囲長}}{\text{粒子の投影像の周囲長}}$$

【数 2】

式 (2)

$$\text{平均円形度 (C a)} = \sum_{i=1}^m \text{C a} / m$$

【0 1 3 3】

また、モード円形度は、円形度を 0.40 から 1.00 までを 0.01 毎に 61 分割し、測定した粒子の円形度をそれぞれの円形度に応じて各分割範囲に割り振り、円形度頻度分布において頻度値が最大となるピークの円形度である。

【0 1 3 4】

なお、本発明で用いている測定装置である「F P I A - 1 0 0 0」は、各粒子の円形度を算出後、平均円形度及びモード円形度の算出に当たって、粒子を得られた円形度によって、円形度 0.40 ~ 1.00 を 61 分割したクラスに分け、分割点の中心値と頻度を用いて平均円形度及びモード円形度の算出を行う算出法を用いている。しかしながら、この算出法で算出される平均円形度及びモード円形度の各値と、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式によって算出される平均円形度及びモード円形度の各値との誤差は、非常に少なく、実質的には無視出来る程度のものであり、本発明においては、算出時間の短縮化や算出演算式の簡略化の如きデータの取り扱い上の理由で、上述した各粒子の円形度を直接用いる算出式の利用し、一部変更したこのような算出法を用いても良い。

【0 1 3 5】

具体的な測定方法としては、界面活性剤を約 0.1 mg 溶解している水 10 ml にトナー約 5 mg を分散させて分散液を調整し、超音波 (20 KHz、50 W) を分散液に 5 分間照射し、分散液濃度を 5000 ~ 2 万個 / μ l として、前記装置により測定を行い、3 μ m 以上の円相当径を有する粒子群の平均円形度及び

モード円形度を求める。

【0136】

本発明における平均円形度とは、トナーの凹凸の度合いを表す指標であり、トナーが完全な球形の場合1.000を示し、トナーの表面形状が複雑になるほど平均円形度は小さな値となる。

【0137】

なお、本測定において3 μ m以上の円相当径の粒子群についてのみ円形度を測定する理由は、3 μ m未満の円相当径の粒子群にはトナー粒子とは独立して存在する外部添加剤の粒子群も多数含まれるため、その影響によりトナー粒子群についての円形度が正確に見積もれないからである。

【0138】

また、トナーの円形度分布において、モード円形度が0.99以上であると、トナー粒子の多くが真球に近い形状を有することを意味しており、上記作用がより一層顕著になり、転写効率は非常に高いものとなる。

【0139】

従ってこのようなトナーを用いれば転写効率が高く、転写残トナーが非常に低減する為、帯電部材と感光体との圧接部におけるトナーが非常に少なくなり、安定した帯電が行われると共にトナー融着が防止され、画像欠陥が著しく抑制されるものと考えられる。

【0140】

これらの効果は、転写中抜けの発生しやすい接触転写工程を含む画像形成方法においては、より顕著となって現れる。

【0141】

さらに、従来では困難であった小粒径を呈するトナーの転写性が大幅に改善されると共に低電位潜像に対する現像能力も格段に向上する。特にデジタル方式の微小スポット潜像を現像する場合に有効である。すなわち、本発明の画像形成方法に必須のアモルファスシリコン感光体とのマッチングは極めて良好となる。

【0142】

平均円形度が0.920未満の場合、転写性が悪化するばかりか、現像性が低

下する場合がある。また、平均円形度が0.995を超えるとトナー表面の劣化が著しいものとなり耐久性等に問題を生じる様になる。

【0143】

次に、鉄及び鉄化合物の遊離率について説明する。遊離率とは、トナー粒子から遊離した磁性酸化鉄の個数の割合である。遊離率は走査型電子顕微鏡等での観察、測定も可能であるが、プラズマを利用した粒子の発光スペクトルから測定することができる。このような測定法によれば、遊離率とは、結着樹脂の構成元素である炭素原子の発光と、鉄原子の発光の同時性から次式により求めたものと定義される。

【数3】

$$\text{鉄及び鉄化合物の遊離率(\%)} = 100 \times \{ (\text{鉄原子のみの発光回数}) / (\text{炭素原子と同時に発光した鉄原子の発光回数} + \text{鉄原子のみの発光回数}) \}$$

【0144】

ここで、炭素原子の発光から2.6 msec以内に発光した鉄原子の発光を同時発光とし、それ以降の鉄原子の発光は鉄原子のみの発光とする。本発明では、磁性粉体としての磁性酸化鉄が多く含まれる為、炭素原子と鉄原子が同時発光するという事は、トナー中に磁性粉体が分散している事を意味し、鉄原子のみの発光は、磁性粉体がトナーから遊離している事を意味すると言い換えることも可能である。

【0145】

プラズマを利用する測定法によれば、トナー等の微粒子を一個ずつプラズマへ導入することにより、微粒子の発光スペクトルから発光物の元素、粒子数、粒子の粒径を知る事が出来る。このような測定には、例えばパーティクルアナライザー（PT1000：横河電機（株）製）を測定装置として用いることができる。パーティクルアナライザーはJapan Hardcopy97論文集の65-68ページに記載の原理で測定を行う。

【0146】

具体的な測定方法としては、0.1%酸素含有のヘリウムガスを用い、23℃で湿度60%の環境にて測定を行い、トナーサンプルは同環境下にて1晩放置し

、調湿したものを測定に用いる。また、チャンネル1で炭素原子（測定波長247.860nm、Kファクターは推奨値を使用）、チャンネル2で鉄原子（測定波長239.56nm、Kファクターは3.3764を使用）を測定し、一回のスキャンで炭素原子の発光数が1000から1400個となるようにサンプリングを行い、炭素原子の発光数が総数で10000以上となるまでスキャンを繰り返し、発光数を積算する。この時、炭素元素の発光個数を縦軸に、元素の三乗根電圧を横軸にとった分布において、該分布が極大を一つ有し、更に、谷が存在しない分布となるようにサンプリングし、測定を行う。そして、このデータを元に、全元素のノイズカットレベルを1.50Vとし、上記計算式を用い、鉄及び鉄化合物の遊離率を算出する。

【0147】

又、荷電制御剤であるアゾ系の鉄化合物等といった、鉄原子を含有する無機化合物以外の材料もトナー中に含まれている場合があるが、こういった化合物は鉄原子と同時に有機化合物中の炭素も同時に発光するため、遊離の鉄原子としてはカウントされない。

【0148】

本発明者らが検討を行ったところ、鉄及び鉄化合物の遊離率と磁性体のトナー表面への露出量には深い関連があり、遊離の磁性体量が3.00%以下であれば、おおむね磁性体のトナー表面への露出が抑制されるとともに、高い帯電量を有する事が判明した。これは磁性体の粒度分布、処理の均一性等に依存するものであるが、一例として、磁性体の表面処理が不均一である場合、表面処理が十分に施されていない（親水性が強い）磁性体はトナー表層に存在すると共に、その一部または全てが遊離してしまう事に起因する。

【0149】

この為、鉄及び鉄化合物の遊離率が低い程トナーの帯電量が高い傾向を示す一方、遊離率が3.00%より大きいと、チャージのリーク点が多くなりすぎてしまい、トナーの帯電量が不十分となりやすい。この傾向は高温高湿下で特に顕著なものとなる。また、帯電量の低いトナーはカブリの増加を招くと共に、転写効率が低く、帯電不良等を引き起こし好ましくない。さらに、平均円形度が高く、

鉄及び鉄化合物の遊離率が低いトナーであると、均一な高い帯電量を有することが出来るとともに、トナーの形状も相乗効果として働き、転写効率は非常に高いものとなる。

【0150】

一方、鉄及び鉄化合物の遊離率が0.05%より少ないと、実質的に磁性体はトナーから遊離していないことを意味する。このように鉄及び鉄化合物の遊離率が低いトナーは高い帯電量を有するものの、多数枚画出し、特に低温低湿下における多数枚の画像出力時に、トナーのチャージアップに起因する画像濃度の低下、及び、画像のがさつきが生じてしまうことがある。

【0151】

これは、次の様な理由であると考えている。

一般的に、トナー担持体上のトナーは感光体上へ全て現像されることは無く、現像直後においてもトナー担持体上にはトナーは存在する。特に磁性トナーを用いたジャンピング現像においてはその傾向が強く、現像効率はさほど高くない。さらに円形度の高いトナーは前述の通り、現像部（現像領域）において、均一な細い穂を形成しており、穂の先端部に存在するトナーから現像されてしまい、トナー担持体付近のトナーはなかなか現像されないものと考えられる。

【0152】

そのため、トナー担持体付近のトナーは繰り返し帯電部材による摩擦帯電を受け、チャージアップしてしまい、さらに現像されにくくなるという悪循環に陥ってしまう。また、この様な状態では、トナーの帯電均一性は損なわれ、画像のがさつきを生じてしまう。

【0153】

ここで、鉄及び鉄化合物の遊離率が0.05%以上のトナーを用いた場合、遊離の磁性体またはトナー表面にわずかに存在している磁性体によりトナーのチャージアップが抑制されると共に、トナーの帯電量の均一性が促され、がさつきは抑制される。

【0154】

このため、円形度が高く、帯電量の高いトナーであっても、チャージのリーク

サイトである磁性体が存在すれば、長期使用でのチャージアップを抑制できるので、遊離の磁性体は0.05%以上であることが重要である。

【0155】

これらの理由により、高い帯電量を安定して得る為には、鉄及び鉄化合物の遊離率が0.05%から3.00%であることが必要であり、さらに0.05%から2.00%であることが好ましく、0.05%から1.50%であることがより好ましく、0.05%から0.80%であることがより一層好ましい。

【0156】

本発明において、更に高画質化のため、より微小な潜像ドットを忠実に現像するためには、トナーの重量平均粒径が $3\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ 、更には $4\mu\text{m}$ から $8\mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。

【0157】

重量平均粒径が $3\mu\text{m}$ 未満のトナーにおいては、転写効率の低下から感光体上の転写残トナーが多くなり、トナー融着や接触帯電工程においては感光体の削れの抑制が難しくなる。さらに、トナー全体の表面積が増えることに加え、粉体としての流動性及び攪拌性が低下し、個々のトナー粒子を均一に帯電させることが困難となることからカブリや転写性が悪化傾向となり、削れや融着以外にも画像の不均一ムラの原因となりやすいため、本発明で使用するトナーには好ましくない。

【0158】

また、トナーの重量平均粒径が $10\mu\text{m}$ を越える場合には、文字やライン画像に飛び散りが生じやすく、高解像度が得られにくい。さらに装置が高解像度になっていくと $8\mu\text{m}$ 以上のトナーは1ドットの再現が悪化する傾向にある。

【0159】

ここで、トナーの平均粒径及び粒度分布はコールターカウンターTA-II型またはコールターマルチサイザー（コールター社製）等種々の方法で測定可能であるが、本発明においてはコールターマルチサイザー（コールター社製）を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びPC9801パーソナルコンピュータ（NEC製）を接続し、電解液は1級塩化ナトリウム

を用いて1%NaCl水溶液を調整する。たとえば、上記電解液としてはISON R-II（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用できる。

【0160】

測定法としては、前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～5ml加え、更に測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い前記コールターマルチサイザーによりアパーチャーとして100 μ mアパーチャーを用いて、2 μ m以上のトナー粒子の体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出した。

【0161】

それから、本発明に関わる所の体積分布から求めた体積基準の重量平均粒径（D₄）及び体積平均粒径（D_v）、個数分布から求めた個数平均粒径（D₁）を求める。

【0162】

本発明の磁性トナー粒子は重合法によって得られる粒子であるのが好ましい。

本発明に係わるトナーは、粉碎法によって製造することも可能であるが、この粉碎法で得られるトナー粒子は一般に不定形のものであり、本発明に係わるトナーの必須要件である平均円形度が0.920以上を得ることは容易だが、より好ましい0.950以上、さらに好ましい0.970以上（好ましくはモード円形度が0.99以上）という物性を得るためには機械的、熱的または何らかの特殊な処理を行うことが必要となる。

【0163】

そこで、上述の諸問題を解決するため、本発明においては、トナーを懸濁重合法により製造することが好ましい。トナーの重合法としては、直接重合法、懸濁重合法、乳化重合法、乳化会合重合法、シード重合法等が挙げられるが、これらの中では、粒径と粒子形状のバランスのとりやすさという点で、特に懸濁重合法により製造することが好ましい。

【0164】

この懸濁重合法においては重合性単量体および着色剤（更に必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤）を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を、分散安定剤を含有する連続層（例えば水相）中に適当な攪拌器を用いて分散し、分散した状態で重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナーを得るものである。

【0165】

この懸濁重合法で得られるトナー（以後「重合トナー」ともいう）は、個々のトナー粒子形状がほぼ球形に揃っているため、平均円形度が0.970以上という本発明において好適な物性要件を満たすトナーが得られやすく、さらにこういったトナーは帯電量の分布も比較的均一となるため高い転写性を有している。

【0166】

しかしながら、重合トナー中に通常の磁性体を含有させても、粒子表面からの磁性体の露出を抑えることは難しい。さらにはトナー粒子の流動性及び帯電特性が著しく低下するだけでなく、懸濁重合トナーの製造時に磁性体と水との相互作用が強いことにより、所望の平均円形度のトナーが得られ難い。これは、（1）磁性体粒子は一般的に親水性であるためにトナー表面に存在しやすいこと、（2）水溶媒攪拌時に磁性体が乱雑に動き、それに単量体から成る懸濁粒子表面が引きずられ、形状が歪んで円形になりにくいこと、等が原因と考えられる。こういった問題を解決するためには磁性体粒子の有する表面特性の改質が重要である。

【0167】

重合トナーに使用される磁性体の表面改質に関しては、数多く提案されている。例えば、特開昭59-200254号公報、特開昭59-200256号公報、特開昭59-200257号公報、特開昭59-224102号公報等に磁性体の各種シランカップリング剤処理技術が提案されており、特開昭63-250660号公報では、ケイ素元素含有磁性粒子をシランカップリング剤で処理する技術が開示されている。

【0168】

しかしながら、これらの処理によりトナー粒子表面からの磁性体の露出はある程度抑制されるものの、磁性体表面の疎水化を均一に行うことが困難であるとい

う問題があり、したがって、磁性体同士の合一や疎水化されていない磁性体粒子の発生を避けることができず、磁性体の露出を完全に抑制するには不十分である。

【0169】

また、疎水化磁性酸化鉄を用いる例として特公昭60-3181号公報にアルキルトリアルコキシシランで処理した磁性酸化鉄を含有するトナーが提案されている。この磁性酸化鉄の添加により、確かにトナーの電子写真諸特性は向上しているものの、磁性酸化鉄の表面活性は元来小さく、処理の段階で合一粒子が生じたり、疎水化が不均一であったりで、必ずしも満足のいくものではなく、本発明の画像形成方法に適用するにはさらなる改良が必要である。さらに、処理剤等を多量に使用したり、高粘性の処理剤等を使用した場合、疎水化度は確かに上がるものの、粒子同士の合一等が生じて分散性は逆に悪化してしまう。このような磁性体を用いて製造されたトナーは、摩擦帯電性が不均一であり、それに起因してカブリや転写性が良くないものとなる。

【0170】

このように、従来の表面処理磁性体を用いた重合トナーでは、疎水性と分散性の両立は必ずしも達成されておらず、このような重合トナーを本発明のような接触帯電工程から成る画像形成方法に適用しても、高精細な画像を安定して得ることは難しい。

【0171】

そこで、本発明の画像形成方法に関わる磁性トナーに使用される磁性体においては、その粒子表面を疎水化する際、水系媒体中で、磁性酸化鉄粒子を一次粒径となるよう分散しつつカップリング剤を加水分解しながら表面処理する方法を用いることが好ましい。この疎水化処理方法は気相中で処理するより、磁性酸化鉄粒子同士の合一が生じにくく、また疎水化処理による磁性酸化鉄粒子間の帯電反発作用が働き、磁性酸化鉄はほぼ一次粒子の状態ですべて表面処理される。

【0172】

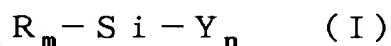
カップリング剤を水系媒体中で加水分解しながら磁性酸化鉄表面を処理する方法は、クロロシラン類やシラザン類のようにガスを発生するようなカップリング

剤を使用する必要もなく、さらに、これまで気相中では磁性酸化鉄粒子同士が合一しやすく、良好な処理が困難であった高粘性のカップリング剤も使用できるようになり、疎水化の効果は非常に大きい。

【0173】

本発明に係わる磁性酸化鉄の表面処理において使用できるカップリング剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられる。より好ましく用いられるのはシランカップリング剤であり、下記の一般式 (I)

【化1】



〔式中、Rはアルコキシ基を示し、mは1～3の整数を示し、Yはアルキル基、ビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基の如き炭化水素基を示し、nは1～3の整数を示す。〕で示されるものである。

【0174】

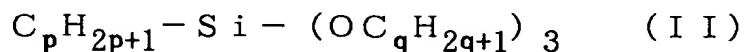
このようなシランカップリング剤としては、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン等を挙げるができる。

【0175】

特に、下記の一般式 (II) で示されるアルキルトリアルコキシシランカップ

リング剤を使用して水系媒体中で磁性粒子を疎水化処理するのが良い。

【化2】



〔式中、pは2～20の整数を示し、qは1～3の整数を示す〕で示されるアルキルトリアルコキシシランカップリング剤を使用して水系媒体中で磁性粒子を疎水化処理するのが良い。

【0176】

上記式 (I I) における p が 2 より小さいと、疎水化処理は容易となるが、疎水性を十分に付与することが困難であり、トナー粒子からの磁性粒子の露出を抑制するのが難しくなる。また p が 2 0 より大きいと、疎水性は十分になるが、磁性酸化鉄粒子同士の合一が多くなり、トナー中へ磁性酸化鉄粒子を十分に分散性させることが困難になり、カブリや転写性が悪化傾向となる。

また、 q が 3 より大きいとシランカップリング剤の反応性が低下して疎水化が十分に行われにくくなる。

【0177】

特に、式中の p が 2 ~ 2 0 の整数 (より好ましくは、3 ~ 1 5 の整数) を示し、 q が 1 ~ 3 の整数 (より好ましくは、1 又は 2 の整数) を示すアルキルトリアルコキシシランカップリング剤を使用するのが良い。

その処理量は磁性酸化鉄 1 0 0 質量部に対して、0. 0 5 ~ 2 0 質量部、好ましくは 0. 1 ~ 1 0 質量部とするのが良い。

【0178】

ここで、水系媒体とは、水を主要成分としている媒体である。具体的には、水系媒体として水そのもの、水に少量の界面活性剤を添加したもの、水に pH 調製剤を添加したもの、水に有機溶剤を添加したものが上げられる。界面活性剤としては、ポリビニルアルコールの如きノンイオン系界面活性剤が好ましい。界面活性剤は、水に対して 0. 1 ~ 5 $w t \%$ 添加するのが良い。 pH 調製剤としては、塩酸の如き無機酸が挙げられる。有機溶媒としては、例えば、メタノール等が挙げられ、水に対して 0 ~ 5 0 0 $w t \%$ 添加するのが好ましい。

【0179】

攪拌は、例えば攪拌羽根を有する混合機 (具体的には、アトライター、TKホモミキサーの如き高剪断力混合装置) で、磁性酸化鉄粒子が水系媒体中で、一次粒子になるように充分におこなうのが良い。

【0180】

こうして得られる磁性酸化鉄は粒子の凝集が見られず、個々の粒子表面が均一に疎水化処理されているため、重合トナー用の材料として用いた場合、トナー粒

子中への分散性が非常に良好である。しかもトナー粒子表面からの露出が無く、ほぼ球形に近い重合トナーが得られる。従って、こういった磁性酸化鉄を用いることにより、平均円形度が0.970以上、さらにはモード円形度が0.99以上、遊離率が1.50%以下という磁性トナーを得ることが可能となる。

このトナーを本発明の画像形成方法で用いると、感光体の削れやトナー融着がより一層抑制され、低温環境下においても高画質の安定化が達成できるのである。

【0181】

また、本発明の磁性トナーは表面に遊離の磁性酸化鉄が存在しないため、高く均一な帯電量を有するが、導電性微粉体を表面に有することにより、低温低湿化における多数枚画出しにおいても良好な画像を得ることが可能である。

【0182】

本発明の磁性トナーは、トナー全体に対し0.1~20質量%のワックスを含有することも好ましい。後述するように、各種のワックス等が例示できる。

【0183】

画像形成プロセスにおいて転写材上に転写されたトナー像はその後、熱・圧力等のエネルギーにより転写材上に定着され、半永久的画像が得られる。この際、熱ロール式定着が一般に良く用いられる。

【0184】

前述のように、重量平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下のトナー粒子を用いれば非常に高精細な画像を得ることができるが、粒径の細かいトナー粒子は紙等の転写材を使用した場合に紙の繊維の隙間に入り込み、熱定着用ローラーからの熱の受け取りが不十分となり、低温オフセットが発生しやすい。しかしながら、本発明に係わるトナーにおいて、離型剤として適正量のワックスを含有させることにより、高解像性と耐オフセット性を両立させつつ感光体の削れを防止することが可能となる。

【0185】

本発明に係わるトナーに使用可能な離型剤としては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラクタム等の石油系ワックス及びその誘導

体、モンタンワックス及びその誘導体、フィッシュアトロブシユ法による炭化水素ワックス及びその誘導体、ポリエチレンに代表されるポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス、キャンデリラワックス等天然ワックス及びその誘導体などである。これらの誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。さらには、高級脂肪族アルコール、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸、またはその化合物、酸アミドワックス、エステルワックス、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物性ワックス等が挙げられる。

【0186】

これらのワックス成分の中では、示差走差熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時に40～110℃の領域に最大吸熱ピークを有するものが好ましく、45～90℃の領域に有するものがより好ましい。上記温度領域に最大吸熱ピークを有することにより、低温定着に大きく貢献しつつ、離型性をも効果的に発現する。該最大吸熱ピークが40℃未満であるとワックス成分の自己凝集力が弱くなり、結果として耐高温オフセット性が悪化する。一方、該最大吸熱ピークが110℃を越えると定着温度が高くなり低温オフセットが発生しやすくなり好ましくない。さらに、水系媒体中で造粒／重合を行い重合方法により直接トナーを得る場合、該最大吸熱ピーク温度が高いと主に造粒中にワックス成分が析出する等の問題を生じ好ましくない。

【0187】

ワックス成分の最大吸熱ピーク温度の測定は、「ASTM D 3418-8」に準じて行う。測定には、例えばパーキンエルマー社製DSC-7を用いる。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。測定サンプルにはアルミニウム製のパンを用い、対照用に空パンをセットし、昇温速度10℃/minで測定を行う。

【0188】

本発明の画像形成方法に係わるトナーにおいて、これらのワックス成分の含有量としては、トナー全体に対して0.1～20質量%の範囲が好ましい。含有量が0.1質量%未満では低温オフセット抑制効果に乏しく、20質量%を超えて

しまうと長期間の保存性が悪化すると共に、他のトナー材料の分散性が悪くなり、トナーの流動性の悪化や画像特性の低下につながる。

【0189】

本発明の画像形成方法に関わるトナーには、荷電特性を安定化するために荷電制御剤を配合しても良い。荷電制御剤としては、公知のものが利用でき、特に帯電スピードが速く、かつ、一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。さらに、直接重合法を用いてトナーを製造する場合には、重合阻害性が低く、水系分散媒体への可溶化物が実質的にない荷電制御剤が特に好ましい。

【0190】

具体的な化合物としては、ネガ系荷電制御剤としては、サリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の如き芳香族カルボン酸の金属化合物、アゾ染料またはアゾ顔料の金属塩または金属錯体、スルホン酸又はカルボン酸基を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリックスアレーン等が挙げられる。

【0191】

ポジ系荷電制御剤として四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、ニグロシン系化合物、イミダゾール化合物等が挙げられる。

【0192】

荷電制御剤をトナーに含有させる方法としては、トナー母粒子内部に添加する方法と外添する方法がある。これらの荷電制御剤の使用量としては、結着樹脂の種類、他の添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定されるもので、一義的に限定されるものではないが、好ましくは結着樹脂100質量部に対して0.1～10質量部、より好ましくは0.1～5質量部の範囲で用いられる。

【0193】

本発明のトナーをネガトナーとする際には、アゾ染料もしくはアゾ顔料の金属塩またはそれらの金属錯体が好ましく用いられる。

しかしながら、本発明の画像形成方法に関わるトナーは、必ずしも荷電制御剤

の添加は必須ではなく、トナーの層圧規制部材やトナー担持体との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー中に必ずしも荷電制御剤を含む必要はない。

【0194】

次に、本発明の磁性トナーに含まれる磁性酸化鉄および結着樹脂について説明する。

本発明の磁性トナー粒子は、磁性体として少なくとも、マグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の磁性酸化鉄を含有する。

【0195】

本発明においてトナーを磁性トナーとするためトナー母粒子に含有させる磁性酸化鉄としては、マグネタイト、マグヘマイト、フェライト等の磁性酸化鉄、鉄、コバルト、ニッケル等の金属またはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タンゲステン、バナジウム等の金属の合金及びその混合物が挙げられる。

【0196】

これら磁性酸化鉄は、窒素吸着法によるBET比表面積が好ましくは $2 \sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に $3 \sim 28 \text{ m}^2/\text{g}$ 、更にモース硬度が $5 \sim 7$ のものが好ましい。

【0197】

本発明で使用される磁性トナーに用いられる磁性酸化鉄は、結着樹脂100質量部に対して、10質量部乃至200質量部を用いることが好ましい。さらに好ましくは $20 \sim 180$ 質量部を用いることが良い。10質量部未満ではトナーの着色力が乏しく、カブリの抑制も困難である。一方、200質量部を越えると、トナー担持体への磁力による保持力が強まり現像性が低下してしまうことや、個々のトナー粒子への磁性酸化鉄の均一な分散が難しくなるだけでなく、定着性が低下してしまうことがある。

【0198】

本発明の画像形成方法に係わる磁性トナーに用いられる磁性酸化鉄は、例えばマグネタイトの場合、下記方法で製造することができる。

【0199】

まず、第一鉄塩水溶液に、鉄成分に対して当量または当量以上の水酸化ナトリウムの如きアルカリを加え、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製する。調製した水溶液のpHをpH7以上（好ましくはpH8～10）に維持しながら空気を吹き込み、水溶液を70℃以上に加温しながら水酸化第一鉄の酸化反応をおこない、磁性酸化鉄粒子の芯となる種晶をまず生成する。

【0200】

次に、種晶を含むスラリー状の液に前に加えたアルカリの添加量を基準として約1当量の硫酸第一鉄を含む水溶液を加える。液のpHを6～10に維持しながら空気を吹き込みながら水酸化第一鉄の反応をすすめ種晶を芯にして磁性酸化鉄粒子を成長させる。酸化反応がすすむにつれて液のpHは酸性側に移行していくが、液のpHは6未満にしない方が好ましい。酸化反応の終期に液のpHを調製し、磁性酸化鉄が一次粒子になるよう十分に攪拌し、カップリング剤を添加して十分に混合攪拌し、攪拌後に濾過し、乾燥し、軽く解砕することで疎水性処理磁性酸化鉄粒子が得られる。

【0201】

また、酸化反応終了後、洗浄、濾過して得られた酸化鉄粒子を、乾燥せずに別の水系媒体中に再分散させた後、再分散液のpHを調製し、十分攪拌しながらシランカップリング剤を添加し、カップリング処理を行っても良い。酸化反応終了後に乾燥工程を経ずに表面処理を行うことが肝要である。

【0202】

第一鉄塩としては、一般的に硫酸法チタン製造に副生する硫酸鉄、鋼板の表面洗浄に伴って副生する硫酸鉄の利用が可能であり、更に塩化鉄等が利用可能である。水溶液法による磁性酸化鉄の製造方法は一般に反応時の粘度の上昇を防ぐこと、及び、硫酸鉄の溶解度から鉄濃度0.5～2mol/lが用いられる。硫酸鉄の濃度は一般に薄いほど製品の粒度が細くなる傾向を有する。又、反応に際しては、空気量が多い程、そして反応温度が低いほど微粒化しやすい。

【0203】

このようにして製造された疎水性磁性酸化鉄粒子を材料とした磁性トナーを使用することにより、感光体の削れ及びトナー融着が発生せず、高画質及び高安定

性が可能となる。

【0204】

また、磁性酸化鉄の形状としては、八面体、六面体、球状、針状、鱗片状などがあるが、八面体、六面体、球状、不定形などの異方性の少ないものが画像濃度を高める上で好ましい。こういった磁性酸化鉄の形状はSEMなどによって確認することができる。

【0205】

磁性酸化鉄の粒径としては体積平均粒径が $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であり、かつ $0.03 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の粒子の個数%が40%以下であることが好ましい。さらに、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上の粒子が10個数%以下であるとより好ましい。

【0206】

平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満の磁性粉体を用いた磁性トナーから画像を得ると、画像の色味が赤味にシフトし、画像の黒色度が不足したり、ハーフトーン画像ではより赤味が強く感じられる傾向が強くなるなど一般的に好ましいものではない。また、このようなトナーをカラー画像に用いた場合には、色再現性が得られにくくなったり、色空間の形状がいびつになる傾向があるため好ましくない。さらに、磁性粉体の表面積が増大するために分散性が悪化し、製造時に要するエネルギーが増大し、効率的ではない。また、磁性粉体の添加量から得られるべき画像の濃度が不足することもあり好ましいものではない。

【0207】

一方、磁性粉体の平均粒径が $0.3 \mu\text{m}$ を越えると、一粒子あたりの質量が大きくなるため、製造時にバインダーとの比重差の影響でトナー表面に露出する確率が高まったり、製造装置の摩耗などが著しくなる可能性が高まったり、分散物の沈降安定性などが低下する傾向が高まるため、あまり好ましくない。

【0208】

また、トナー中において該磁性粉体の $0.1 \mu\text{m}$ 以下の粒子の個数%が40%を越えると、磁性粉体の表面積が増大して分散性が低下し、トナー中にて凝集塊を生じやすくなりトナーの帯電性を損なったり、着色力が低下したりする可能性が高まるために40%以下が好ましい。

さらに、30%以下となると、その傾向はより小さくなるため、より好ましい。

【0209】

尚、0.03 μm 未満の磁性酸化鉄は、粒子径が小さいことに起因してトナー製造時に受ける応力が小さいため、トナー粒子の表面へ出る確率が低くなる。さらに、仮に粒子表面に露出してもリークサイトとして作用することはほとんど無く実質上問題とならない。そのため、本発明では、0.03～0.1 μm の粒子に注目し、その個数%を定義するものである。磁性粉体中の0.3 μm 以上の粒子が10個数%を超えると、着色力が低下し、画像濃度が低下する傾向にあるので好ましくない。より好ましくは5個数%以下とするのが良い。

【0210】

本発明においては、前述の粒度分布の条件を満たすよう、磁性酸化鉄の製造条件を設定したり、予め粉碎及び分級の如き粒度分布の調整を行ったものを使用することが好ましい。分級方法としては、例えば、遠心分離やシックナーといった沈降分離を利用したものや例えばサイクロンを利用した湿式分級装置などの手段が好適である。

【0211】

磁性酸化鉄の粒径磁性酸化鉄の体積平均粒径及び粒度分布の決定は、以下の測定方法によって行う。

粒子を十分に分散させた状態で、透過型電子顕微鏡（TEM）において3万倍の拡大倍率の写真で視野中の100個の磁性酸化鉄粒子のそれぞれ投影面積を測定し、測定された各磁性酸化鉄粒子の投影面積に等しい円の相当径を各磁性酸化鉄粒子径として求めた。さらに、その結果を基に、体積平均粒径の算出ならびに0.03～0.1 μm の粒子と、0.3 μm 以上の粒子の個数%を計算した。

【0212】

トナー粒子中の磁性酸化鉄の体積平均粒径及び粒度分布を決定する場合には、以下の測定方法によって行う。

エポキシ樹脂中へ観察すべきトナー粒子を十分に分散させた後、温度40℃の雰囲気中で2日間硬化させ得られた硬化物を、ミクロトームにより薄片上のサン

ブルとして、透過型電子顕微鏡（TEM）において1万倍乃至4万倍の拡大倍率の写真で視野中の100個の磁性酸化鉄粒子のそれぞれ投影面積を測定し、測定された各磁性酸化鉄粒子の投影面積に等しい円の相当径を各磁性酸化鉄粒子径として求めた。さらに、その結果を基に、0.03～0.1 μm の粒子と、0.3 μm 以上の粒子の個数%を計算した。

【0213】

これらの磁性酸化鉄の磁気特性としては、磁場795.8 kA/m下で飽和磁化が10～200 Am^2/Kg 、残留磁化が1～100 Am^2/Kg 、抗磁力が1～30 kA/mであるものが用いられる。これらの磁性酸化鉄は結着樹脂100質量部に対し、20～200質量部で用いられる。このような磁性酸化鉄の中でもマグネタイトを主とするものが特に好ましい。

【0214】

また、本発明の磁性トナーは、磁場79.6 kA/m（1000エルステッド）における磁化の強さが10～50 Am^2/kg （emu/g）である磁性トナーであることが特に好ましい。

【0215】

本発明において磁場79.6 kA/mにおける磁化の強さを規定する理由は、磁性酸化鉄の磁気特性を表す量としては、磁気飽和における磁化の強さ（飽和磁化）が用いられるが、本発明においては画像形成装置内で実際に磁性トナーに作用する磁場における磁性トナーの磁化の強さが重要であるためである。画像形成装置に磁性トナーが適用される場合、磁性トナーに作用する磁場は、画像装置外への磁場の漏洩を大きくしないためまたは磁場発生源のコストを低く抑えるために、市販されている多くの画像形成装置において数十から百数十kA/mであり、画像形成装置内で実際に磁性トナーに作用する磁場の代表的な値として磁場79.6 kA/m（1000エルステッド）を選択し、磁場79.6 kA/mにおける磁化の強さを規定した。

【0216】

現像装置内に磁気力発生手段を設けることで、磁性トナーではトナーの漏れを防止でき、トナーの搬送性または攪拌性を高められるばかりでなく、トナー担持

体上に磁力が作用するように磁気力発生手段を設けることで、現像兼回収システムにおいては転写残トナーの回収性がさらに向上し、又磁性トナーが穂立ちを形成するためにトナーの飛散を防止することが容易となる。

【0217】

しかし、トナーの磁場 79.6 kA/m における磁化の強さが $10 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 未満であると、上記の効果が得られず、トナー担持体上に磁力を作用させるとトナーの穂立ちが不安定となり、トナーへの帯電付与が均一に行えないことによるカブリ、画像濃度ムラ、転写残トナーの回収不良等の画像不良を生じやすくなる。また、磁気力によるトナーのトナー担持体への搬送も不十分になりやすい。トナーの磁場 79.6 kA/m における磁化の強さが $50 \text{ Am}^2/\text{kg}$ よりも大きいと、トナーに磁力を作用させると磁気凝集によりトナーの流動性が著しく低下し、転写性が低下することで転写残トナーが増加する。さらに磁化の強さを大きくするために磁性酸化鉄量を増量すると定着性の悪化を引き起こしやすい。

【0218】

本発明において磁性トナーの磁化の強さは、振動型磁力計 VSM P-1-10（東英工業社製）を用いて、 25°C の室温にて外部磁場 79.6 kA/m で測定した。また、磁性酸化鉄の磁気特性は、 25°C の室温にて外部磁場 769 kA/m で測定した。

【0219】

さらにまた、磁性酸化鉄以外に他の着色剤を併用しても良い。併用しうる着色材料としては、磁性または非磁性無機化合物、公知の染料および顔料が挙げられる。具体的には、例えば、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属粒子、またはこれらにクロム、マンガン、銅、亜鉛、アルミニウム、希土類元素などを加えた合金、ヘマタイトなどの粒子、チタンブラック、ニグロシン染料／顔料、カーボンブラック、フタロシアニン等が挙げられる。これらもまた、磁性酸化鉄と同様に表面を処理して用いても良い。

【0220】

次に本発明の磁性トナー粒子を製造する重合方法の一つである懸濁重合法を説明する。

【 0 2 2 1 】

結着樹脂を生成する重合性単量体としては以下のものが挙げられる。

重合性単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-エチルスチレン等のスチレン系単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル類その他のアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等の単量体が挙げられる。

【 0 2 2 2 】

これらの単量体は単独、または混合して使用し得る。上述の単量体の中でも、スチレンまたはスチレン誘導体を単独で、またはほかの単量体と混合して使用する事がトナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

【 0 2 2 3 】

本発明に係わる重合トナーの製造においては、単量体系に樹脂を添加して重合しても良い。例えば、単量体では水溶性のため水性懸濁液中では溶解して乳化重合を起こすため使用できないアミノ基、カルボン酸基、水酸基、スルホン酸基、グリシジル基、ニトリル基等親水性官能基含有の単量体成分をトナー中に導入したい時には、これらとスチレンまたはエチレン等ビニル化合物とのランダム共重合体、ブロック共重合体、またはグラフト共重合体等、共重合体の形にして、またはポリエステル、ポリアミド等の重縮合体、ポリエーテル、ポリイミン等重付加重合体の形で使用が可能となる。

【 0 2 2 4 】

こうした極性官能基を含む高分子重合体をトナー中に共存させると、前述のワ

ックス成分を相分離させ、より内包化が強力となり、耐オフセット性、耐ブロッキング性、低温定着性の良好なトナーを得ることができる。

【0225】

このような極性官能基を含む高分子重合体を使用する場合、その平均分子量は5,000以上が好ましく用いられる。5,000以下、特に4,000以下では、本重合体が表面付近に集中し易いことから、現像性、耐ブロッキング性等に悪い影響が起こり易くなり好ましくない。

【0226】

また、材料の分散性や定着性、または画像特性の改良等を目的として上記以外の樹脂を単量体系中に添加しても良く、用いられる樹脂としては、例えば、ポリスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレンープロピレン共重合体、スチレンービニルトルエン共重合体、スチレンービニルナフタリン共重合体、スチレンーアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリル酸エチル共重合体、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーアクリル酸オクチル共重合体、スチレンーアクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレンーメタアクリル酸メチル共重合体、スチレンーメタアクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーメタアクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレンービニルメチルエーテル共重合体、スチレンービニルエチルエーテル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーマレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルブチラール、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂などが単独または混合して使用できる。

【0227】

これら樹脂の添加量としては、単量体100質量部に対し1～20質量部が好ましい。1質量部未満では添加効果が小さく、一方20質量部以上添加すると重

合トナーの種々の物性設計が難しくなる。

【0 2 2 8】

さらに、単量体を重合して得られるトナーの分子量範囲とは異なる分子量の重合体を単量体中に溶解して重合すれば、分子量分布の広い、耐オフセット性の高いトナーを得ることが出来る。

【0 2 2 9】

本発明に関わる重合トナーの製造において使用される重合開始剤としては、重合反応時に半減期 0.5～30 時間であるものを、重合性単量体に対し 0.5～20 質量部の添加量で重合反応を行うと、分子量 1 万～10 万の間に極大を有する重合体を得、トナーに望ましい強度と適当な溶融特性を与えることが出来る。

【0 2 3 0】

重合開始剤例としては、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、クメンヒドロパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物系重合開始剤が挙げられる。

【0 2 3 1】

本発明の重合トナーを製造する際は、架橋剤を添加しても良く、好ましい添加量としては、0.001～15 質量%である。

ここで架橋剤としては、主として 2 個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等のような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート等のような二重結合を 2 個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化

合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として用いられる。

【0232】

本発明の重合トナーの製造方法では、一般に上述のトナー組成物、すなわち重合性単量体中に磁性酸化鉄、離型剤、可塑剤、荷電制御剤、架橋剤、場合によって着色剤等トナーとして必要な成分及びその他の添加剤、例えば重合反応で生成する重合体の粘度を低下させるために入れる有機溶媒、高分子重合体、分散剤等を適宜加えて、ホモジナイザー、ボールミル、コロイドミル、デゾルバー、超音波分散機等の分散機に依って均一に溶解または分散せしめた単量体系を、分散安定剤を含有する水系媒体中に懸濁する。

【0233】

この時、高速攪拌機もしくは超音波分散機のような高速分散機を使用して一気に所望のトナー粒子のサイズとするほうが、得られるトナー粒子の粒径がシャープになる。重合開始剤添加の時期としては、重合性単量体中に他の添加剤を添加すると同時に加えても良いし、水系媒体中に懸濁する直前に混合しても良い。又、造粒直後、重合反応を開始する前に重合性単量体または溶媒に溶解した重合開始剤を加える事も出来る。

【0234】

造粒後は、通常の攪拌機を用いて、粒子状態が維持され且つ粒子の浮遊・沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。

【0235】

本発明の重合トナーを製造する場合には、分散安定剤として公知の界面活性剤や有機・無機分散剤が使用でき、中でも無機分散剤が有害な超微粉を生じ難く、その立体障害性により分散安定性を得ているので反応温度を変化させても安定性が崩れ難く、洗浄も容易でトナーに悪影響を与え難いので、好ましく使用できる。

【0236】

こうした無機分散剤の例としては、磷酸カルシウム、磷酸マグネシウム、磷酸アルミニウム、磷酸亜鉛等の磷酸多価金属塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウ

ム等の炭酸塩、メタ硅酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、シリカ、ベントナイト、アルミナ等の無機酸化物が挙げられる。

【0237】

これらの無機分散剤は、重合性単量体 1.00 質量部に対して、0.2～20 質量部を単独で使用しても良く、平均粒径が 5 μ m 以下のトナー粒子を製造する際は、0.001～0.1 質量部の界面活性剤を併用しても良い。

【0238】

前記界面活性剤としては、例えばドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム等が挙げられる。

【0239】

無機分散剤を用いる場合には、そのまま使用しても良いが、より細かい粒子を得るため、水系媒体中にて該無機分散剤粒子を生成させることが出来る。例えば、磷酸カルシウムの場合、高速攪拌下、磷酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液とを混合して、水不溶性の磷酸カルシウムを生成させることが出来、より均一で細かな分散が可能となる。この時、同時に水溶性の塩化ナトリウム塩が副生するが、水系媒体中に水溶性塩が存在すると、重合性単量体の水への溶解が抑制されて、乳化重合に依る超微粒トナーが発生し難くなるので、より好都合である。

【0240】

重合反応終期に残存重合性単量体を除去する時には障害となることから、水系媒体を交換するか、イオン交換樹脂で脱塩したほうが良い。無機分散剤は、重合終了後酸またはアルカリで溶解して、ほぼ完全に取り除くことが出来る。

【0241】

前記重合工程においては、重合温度は 40℃ 以上、一般には 50～90℃ の温度に設定して重合を行う。この温度範囲で重合を行うと、内部に封じられるべき離型剤やワックスの類が、相分離により析出して内包化がより完全となる。残存

する重合性単量体を消費するために、重合反応終期ならば、反応温度を90～150℃にまで上げる事は可能である。

【0242】

重合トナー粒子は重合終了後、公知の方法によって濾過、洗浄、乾燥を行い、無機微粉末を混合し表面に付着させることで、トナーを得ることができる。また、製造工程に分級工程を入れ、粗粉や微粉をカットすることも、本発明の望ましい形態の一つである。

【0243】

次に、本発明の磁性トナー粒子の製造法の一つとしての粉碎法について以下説明する。

【0244】

本発明に係わるトナーを粉碎法により製造する場合は、公知の方法が用いられるが、例えば、結着樹脂、磁性酸化鉄、離型剤、荷電制御剤、場合によって着色剤等トナーとして必要な成分及びその他の添加剤等をヘンシェルミキサー、ボールミル等の混合器により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融混練して樹脂類をお互いに相熔せしめた中に磁性酸化鉄等の他のトナー材料を分散又は溶解せしめ、冷却固化、粉碎後、分級、必要に応じて表面処理を行ってトナー粒子を得、必要に応じて微粉体等を添加混合することによって本発明に係わるトナーを得ることが出来る。分級及び表面処理の順序はどちらが先でもよい。分級工程においては生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。

【0245】

粉碎工程は、機械衝撃式、ジェット式等の公知の粉碎装置を用いた方法により行うことができる。本発明に係わる特定の円形度を有するトナーを得るためには、さらに熱をかけて粉碎したり、または補助的に機械的衝撃を加えたりする処理をすることが好ましい。また、微粉碎（必要に応じて分級）されたトナー粒子を熱水中に分散させる湯浴法、熱気流中を通過させる方法などを用いても良い。

【0246】

機械的衝撃力を加える手段としては、例えば川崎重工社製のクリプトロンシス

テムやターボ工業社製のターボミル等の機械衝撃式粉碎機を用いる方法、また、ホソカワミクロン社製のメカノフージョンシステムや奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステム等の装置のように、高速回転する羽根によりトナーをケーシングの内側に遠心力により押しつけ、圧縮力、摩擦力等の力によりトナーに機械的衝撃力を加える方法が挙げられる。

【 0 2 4 7 】

機械的衝撃法を用いる場合においては、処理温度をトナーのガラス転移点 T_g 付近の温度 ($T_g \pm 10^\circ\text{C}$) を加える熱機械的衝撃が、凝集防止、生産性の観点から好ましい。さらに好ましくは、トナーのガラス転移点 $T_g \pm 5^\circ\text{C}$ の範囲の温度で行うことが、転写効率を向上させるのに特に有効である。

【 0 2 4 8 】

さらにまた、本発明に係わるトナーは、特公昭 5 6 - 1 3 9 4 5 号公報等に記載のディスク又は多流体ノズルを用い溶融混合物を空气中に霧化し球状トナーを得る方法や、単量体には可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナーを生成する分散重合方法又は水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナーを生成するソープフリー重合方法に代表される乳化重合方法等を用いトナーを製造する方法でも製造が可能である。

【 0 2 4 9 】

本発明のトナーを粉碎法により製造する場合の結着樹脂としては、ポリスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレンープロピレン共重合体、スチレンービニルトルエン共重合体、スチレンービニルナフタリン共重合体、スチレンーアクリル酸メチル共重合体、スチレンーアクリル酸エチル共重合体、スチレンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーアクリル酸オクチル共重合体、スチレンーアクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレンーメタアクリル酸メチル共重合体、スチレンーメタアクリル酸エチル共重合体、スチレンーメタアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーメタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、スチレンービニルメチルエーテル共重合体、スチレンービニルエチルエーテル共重合体、スチレンービニルメチルケトン共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、スチレンーマ

レイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルブチラール、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テンペル樹脂、フェノール樹脂、脂肪族または脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、パラフィンワックス、カルナバワックスなどが単独または混合して使用できる。特に、スチレン系共重合体及びポリエステル樹脂が現像特性、定着性等の点で好ましい。

【0250】

結着樹脂のガラス転移点温度（ T_g ）は、 $50\sim 70^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 50°C よりも低いとトナーの保存性が低下し易く、 70°C よりも高いと定着性に劣り易い。

【0251】

次に、本発明の磁性トナーに含まれる無機微粉末および導電性微粉体を説明する。

【0252】

本発明の磁性トナーは以下に説明する無機微粉末を含有する。

本発明においてトナーは、流動化剤として平均1次粒子径 $4\sim 80\text{ nm}$ の無機微粉末が添加されるのが好ましい。無機微粉末は、トナーの流動性改良及びトナー母粒子の帯電均一化のために添加されるが、無機微粉末を疎水化処理するなどの処理によってトナーの帯電量の調整、環境安定性の向上等の機能を付与することも好ましい形態である。

【0253】

無機微粉末の平均1次粒子径が 80 nm よりも大きい場合、または 80 nm 以下の無機微粉末が添加されていない場合には、転写残トナーが帯電部材へ付着した際に帯電部材に固着し易くなり、安定して良好な帯電特性を得ることが困難である。また、良好なトナーの流動性が得られず、トナー粒子への帯電付与が不均一になり易く、カブリの増大、画像濃度の低下、トナー飛散等を生じるおそれがある。

【0254】

無機微粉末の平均一次粒径が4 nmよりも小さい場合には、無機微粉末の凝集性が強まり、一次粒子ではなく解砕処理によっても解れ難い強固な凝集性を持つ粒度分布の広い凝集体として挙動し易く、凝集体の現像、像担持体または現像担持体等を傷つけるなどによる画像欠陥を生じ易くなる。トナー粒子の帯電分布をより均一とするためには無機微粉末の平均一次粒径は6～35 nmであることが更に好ましい。

【0255】

本発明において、無機微粉末の平均1次粒子径の測定法は、走査型電子顕微鏡により拡大撮影したトナーの写真で、更に走査型電子顕微鏡に付属させたXMA等の元素分析手段によって無機微粉末の含有する元素でマッピングされたトナーの写真を対照しつつ、トナー表面に付着または遊離して存在している無機微粉末の1次粒子を100個以上測定し、個数平均径を求めることが出来る。

【0256】

本発明で用いられる無機微粉末としては、シリカ、アルミナ、チタニアなどが使用できる。

【0257】

例えば、ケイ酸微粉体としてはケイ素ハロゲン化物の蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及び水ガラス等から製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能であるが、表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また Na_2O 、 SO_3^{2-} 等の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。また乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物との複合微粉体等の複酸化物を得ることも可能でありそれらも包含する。

【0258】

平均一次粒径が4～80 nmの無機微粉末の添加量は、トナー母粒子に対して0.1～3.0質量%であることが好ましく、添加量が0.1質量%未満ではその効果が十分ではなく、3.0質量%以上では定着性が悪くなる。

【0259】

無機微粉末は、疎水化処理された物であることが高温高湿環境下での特性から好ましい。トナーに添加された無機微粉末が吸湿すると、トナー母粒子の帯電量が著しく低下し、トナー飛散が起り易くなる。

【0260】

疎水化処理の処理剤としては、シリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シラン化合物、シランカップリング剤、その他有機硅素化合物、有機チタン化合物のような処理剤を単独でまたは併用して処理しても良い。

【0261】

その中でも、シリコンオイルにより処理したものが好ましく、より好ましくは、無機微粉末を疎水化処理すると同時または処理した後に、シリコンオイルにより処理したものが、高湿環境下でもトナー粒子の帯電量を高く維持し、トナー飛散を防止する上でよい。

【0262】

無機微粉末の処理条件としては、例えば第一段反応としてシリル化反応を行いシラノール基を化学結合により消失させた後、第二段反応としてシリコンオイルにより表面に疎水性の薄膜を形成することができる。

【0263】

上記シリコンオイルは、25℃における粘度が $10 \sim 200,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ のものが、さらには $3,000 \sim 80,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ のものが好ましい。 $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ 未満では、無機微粉末に安定性が無く、熱および機械的な応力により、画質が劣化する傾向がある。 $200,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ を超える場合は、均一な処理が困難になる傾向がある。

【0264】

使用されるシリコンオイルとしては、例えばジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、 α -メチルスチレン変性シリコンオイル、クロルフェニルシリコンオイル、フッ素変性シリコンオイル等が特に好ましい。

【0265】

シリコンオイルの処理の方法としては、例えばシラン化合物で処理された無機微粉末とシリコンオイルとをヘンシェルミキサー等の混合機を用いて直接混合してもよいし、無機微粉末にシリコンオイルを噴霧する方法を用いてもよい。

【0266】

または適当な溶剤にシリコンオイルを溶解または分散せしめた後、シリカ微粉体を加え混合し溶剤を除去する方法でもよい。無機微粉末の凝集体の生成が比較的少ない点で噴霧機を用いる方法がより好ましい。

【0267】

シリコンオイルの処理量は無機微粉末100質量部に対し1～23質量部、好ましくは5～20質量部が良い。シリコンオイルの量が少なすぎると良好な疎水性が得られず、多すぎるとカブリ発生等の不具合が生ずることがある。

【0268】

本発明で用いられる平均一次粒径が4～80nmの無機微粉末は、BET法で測定した窒素吸着により比表面積が20～250m²/g範囲内のものが好ましく、40～200m²/gのものが更に好ましい。

【0269】

比表面積はBET法に従って、比表面積測定装置オートソープ1（湯浅アイオニクス社製）を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET多点法を用いて比表面積を算出した。

【0270】

また、本発明の磁性トナーは以下に説明する導電性微粉体を含有する。

導電性微粉体のトナー全体に対する含有量は、0.2～10質量%であることが好ましい。本発明のトナーは表面に磁性粉体を実質上露出していない為、帯電量が高く、導電性微粉体のトナー全体に対する含有量が0.2質量%よりも少ないと、現像性が低下する傾向にある。

【0271】

また、現像兼クリーニングを用いた画像形成方法に適用する際には、帯電用接

触帯電部材への絶縁性の転写残トナーへの付着・混入による帯電阻害に打ち勝って像担持体の帯電を良好に行わせるのに十分な量の導電性微粉体を、帯電部材と像担持体との当接部またはその近傍の帯電領域に介在させることができず、帯電性が低下し帯電不良を生じる傾向にある。

【0272】

また、含有量が10質量%よりも多い場合では、現像兼クリーニングによって回収される導電性微粉体が多くなりすぎることによる現像部でのトナーの帯電能、現像性を低下させ、画像濃度低下やトナー飛散を生じやすい。導電性微粉体のトナー全体に対する含有量は、0.5～5質量%であることが更に好ましい。

【0273】

また、導電性微粉体の抵抗値は、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。導電性微粉体の抵抗値が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ よりも大きいと、上記と同様に現像性が低下する傾向にある。また、現像兼クリーニングを用いた画像形成方法に適用する際には、導電性微粉体を帯電部材と像担持体との当接部またはその近傍の帯電領域に介在させ、接触帯電部材の導電性微粉体を介しての像担持体への緻密な接触性を維持させても、良好な帯電性を得るための帯電促進効果が得られないことがある。

【0274】

導電性微粉体の帯電促進効果を十分に引き出し、良好な帯電性を安定して得るためには、導電性微粉体の抵抗値が、接触帯電部材の表面部または像担持体との接触部の抵抗よりも小さいことが好ましい。更に、導電性微粉体の抵抗値が、 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが、より好ましく良い。

【0275】

また、本発明の磁性トナーに含まれる導電性微粉体は、磁性トナー粒子の体積平均粒径よりも小さい平均粒径のものをを用いることが好ましく、体積平均粒子径は $0.3 \mu\text{m}$ 以上のものをを用いることがより好ましく良い。

【0276】

導電性微粉体の平均粒子径が小さいと、現像性の低下を防ぐために導電性微粉体のトナー全体に対する含有量を小さく設定しなければならない。導電性微粉体

の平均粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 未満では、導電性微粉体の有効量を確保できず、帯電工程において、接触帯電部材への絶縁性の転写残トナーへの付着・混入による帯電阻害に打ち勝って像担持体の帯電を良好に行わせるのに十分な量の導電性微粉体を帯電部材と像担持体との当接部またはその近傍の帯電領域に介在させることができず、帯電不良を生じ易くなる。この観点から、導電性微粉体の平均粒子径は好ましくは $0.8\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $1.1\mu\text{m}$ 以上が良い。

【0277】

また、導電性微粉体の体積平均粒子径が磁性トナー粒子の平均粒径よりも大きいと、トナーと混合した際トナー粒子から遊離しやすく、現像工程において現像容器から像担持体への供給量が不足し、十分な帯電性が得られにくい。また、帯電部材から脱落した導電性微粉体は静電潜像を書き込む露光光を遮光または拡散し、静電潜像の欠陥を生じ画像品位を低下させる傾向にある。

【0278】

更に、導電性微粉体の平均粒子径が大きいと、単位重量当たりの粒子数が減少するため、帯電部材からの導電性微粉体の脱落等による減少、劣化を考慮して導電性微粉体を帯電部材と像担持体との当接部またはその近傍の帯電領域に逐次に導電性微粉体が供給し続け介在させるために、また、接触帯電部材が導電性微粉体を介して像担持体への緻密な接触性を維持し良好な帯電性を安定して得るためには、導電性微粉体のトナー全体に対する含有量を大きくしなければならない。しかし、導電性微粉体の含有量を大きくしすぎると、特に高温環境下でのトナー全体としての帯電能、現像性を低下させ、画像濃度低下やトナー飛散を生じやすい。このような観点から、導電性微粉体の平均粒子径は好ましくは $5\mu\text{m}$ 以下が良い。

【0279】

また、導電性微粉体は、透明、白色または淡色の導電性微粉体であることが、転写材上に転写される導電性微粉体がカブリとして目立たないため好ましく良い。潜像形成工程における露光光の妨げとならない意味でも導電性微粉体は、透明、白色または淡色の導電性微粉体であることがよく、より好ましくは、導電性微粉体の露光光に対する透過率が30%以上であることが良い。

【 0 2 8 0 】

本発明においては、粒子の光透過性については以下の手順で測定した。片面に接着層を有する透明のフィルムの導電性微粉体を一層分固定した状態で透過率を測定する。光はシートの鉛直方向から照射しフィルム背面に透過した光を集光し光量を測定した。フィルムのみと粒子を付着したときの光量から正味の光量として粒子の透過率を算出した。実際には X - R i t e 社製 3 1 0 T 透過型濃度計を用いて測定した。

【 0 2 8 1 】

本発明における導電性微粉体としては、例えばカーボンプラック、グラファイトなどの炭素微粉末；銅、金、銀、アルミニウム、ニッケルなどの金属微粉末；酸化亜鉛、酸化チタン、酸化すず、酸化アルミニウム、酸化インジウム、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化モリブデン、酸化鉄、酸化タンゲステンなどの金属酸化物；硫化モリブデン、硫化カドミウム、チタン酸カリなどの金属化合物、またはこれらの複合酸化物などが必要に応じて粒度及び粒度分布を調整することで使用できる。これらの中でも酸化亜鉛、酸化すず、酸化チタン等の非磁性無機酸化物を少なくとも表面に有する微粒子が特に好ましい。

【 0 2 8 2 】

また、導電性無機酸化物の抵抗値を制御する等の目的で、該導電性無機酸化物の主金属元素と異なるアンチモン、アルミニウムなどの異原子を 0. 1 ～ 5 質量 % 含有した金属酸化物、導電性材料を表面に有する微粒子なども使用できる。例えば酸化スズ・アンチモンで表面処理された酸化チタン微粒子、アンチモンでドーピングされた酸化第二スズ微粒子、または酸化第二スズ微粒子などである。

【 0 2 8 3 】

ここで、「酸化物の主金属元素」とは、酸化物が例えば、酸化チタン、酸化すずの場合、それぞれ、チタン、すずのように酸素と結合している主な金属元素を意味する。

【 0 2 8 4 】

また、該無機酸化物を酸素欠損型としたものも好ましく用いられる。

【 0 2 8 5 】

市販の酸化スズ・アンチモン処理された導電性酸化チタン微粒子としては、例えばEC-300（チタン工業株式会社）、ET-300、HJ-1、HI-2（以上、石原産業株式会社）、WP（三菱マテリアル株式会社）などが挙げられる。

【0286】

市販のアンチモンドープの導電性酸化スズとしては、例えばT-1（三菱マテリアル株式会社）やSN-100P（石原産業株式会社）などが、また市販の酸化第二スズとしては、SH-S（日本化学産業株式会社）などが挙げられる。特に好ましいのは、現像性の観点からアルミニウムを含有する金属酸化物及び／または酸素欠損型の金属酸化物である。

【0287】

本発明における導電性微粉体の体積平均粒径及び粒度分布の測定には、コールター社製、LS-230型レーザー回折式粒度分布測定装置にリキッドモジュールを取り付けて0.04～2000 μ mの測定範囲で測定した。測定法としては、純水10mlに微量の界面活性剤を添加し、これに導電性微粉体の試料10mgを加え、超音波分散機（超音波ホモジナイザー）にて10分間分散した後、測定時間90秒、測定回数1回で測定した。

【0288】

本発明において、導電性微粉体の粒度及び粒度分布の調整方法としては、導電性微粉体の一次粒子が製造時において所望の粒度及び粒度分布が得られるように製造法、製造条件を設定する方法以外にも、一次粒子の小さな粒子を凝集させる方法、一次粒子の大きな粒子を粉砕する方法または分級による方法等が可能であり、更には、所望の粒度及び粒度分布の基材粒子の表面の一部もしくは全部に導電性粒子を付着または固定化する方法、所望の粒度及び粒度分布の粒子に導電性成分が分散された形態を有する導電性微粉体を用いる方法等も可能であり、これらの方法を組み合わせて導電性微粉体の粒度及び粒度分布を調整することも可能である。

【0289】

導電性微粉体の粒子が凝集体として構成されている場合の粒径は、その凝集体

としての平均粒径として定義される。導電性微粉体は、一次粒子の状態で存在するばかりでなく二次粒子の凝集した状態で存在することも問題はない。どのような凝集状態であれ、凝集体として帯電部材と像担持体との当接部またはその近傍の帯電領域に介在し、帯電補助または促進の機能が実現できればその形態は問わない。

【0290】

本発明において、導電性微粉体の抵抗値の測定は、錠剤法により測定し正規化して求めた。即ち、底面積 2.26 cm^2 の円筒内に凡そ 0.5 g の粉体試料を入れ上下電極に 15 kg の加圧を行うと同時に 100 V の電圧を印加し抵抗値を計測、その後正規化して比抵抗を算出した。

【0291】

また、潤滑性向上等の目的で、さらに一次粒径 30 nm を超える（好ましくは比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満）、より好ましくは一次粒径 50 nm 以上（好ましくは比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満）の無機又は有機の球状に近い微粒子をさらに添加することも好ましい形態の一つである。例えば球状シリカ粒子、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子、球状樹脂粒子等が好ましく用いられる。

【0292】

本発明に用いられるトナーには、実質的な悪影響を与えない範囲内で更に他の添加剤、例えばテフロン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末、または酸化セリウム粉末、炭化硅素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末などの研磨剤、または例えば酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末などの流動性付与剤、ケーキング防止剤、また、逆極性の有機微粒子、及び無機微粉末を現像性向上剤として少量用いる事もできる。これらの添加剤も表面を疎水化处理して用いることも可能である。

【0293】

前記の外添剤の粒径は、前述の無機微粉末と同様に走査型電子顕微鏡の観察によって決定される。

【0294】

次に本発明の画像形成方法および画像形成装置について説明する。

本発明の画像形成方法は、像担持体を帯電する帯電工程と、像担持体の帯電面に静電潜像として画像情報を書き込む静潜像形成工程と、その静電潜像をトナー担持体上に担持させたトナーによりトナー像として可視化する現像工程と、そのトナー像を転写材に転写する転写工程を有し、像担持体上に繰り返して作像が行われる画像形成方法において、現像工程は、上記の磁性トナーによって、像担持体の静電潜像を現像する工程であり、帯電工程は、像担持体と当接部を形成して接触する帯電部材に電圧を印加することにより絶対値で250乃至600Vに像担持体を帯電する工程であり、像担持体は導電性支持体と、シリコン原子を母体とする非単結晶材料で構成された光導電層を有する画像形成方法に関する。

【0295】

更に、本発明は、現像工程がトナー像を転写材上に転写した後に像担持体に残留したトナーを回収するクリーニング工程を兼ねていることを特徴とする前記の画像形成方法および前記工程を実現する手段を有する装置に関する。

【0296】

まず、本発明の磁性トナーは現像兼クリーニング画像形成方法（またはクリーナレス画像形成方法）に、特に好ましく適用されるため、現像兼クリーニング画像形成方法について以下説明する。

【0297】

本発明における現像兼クリーニング画像形成方法は、詳しくは、像担持体を帯電する帯電工程と、像担持体の帯電面に静電潜像として画像情報を書き込む潜像形成工程と、その静電潜像をトナー担持体上に担持させたトナーによりトナー画像として可視化する現像工程と、そのトナー画像を転写材に転写する転写工程を有し、前記現像工程がトナー画像を転写材に転写した後に像担持体上に残留したトナーを回収するクリーニング工程を兼ねており、像担持体上に繰り返して作像が行われる、いわゆる現像兼クリーニング画像形成方法（またはクリーナレス画像形成方法）と呼ばれる画像形成方法において、現像工程は、上記トナーによって像担持体の静電潜像を現像する工程であり、帯電工程は、像担持体と当接部を形成して接触する帯電部材に電圧を印加することにより像担持体を帯電する工程であり、かつ、少なくとも帯電部材と像担持体との当接部及び／又はその近傍

に、前記トナー中に含有の導電性微粉体が現像工程で像担持体に付着し転写工程の後にも像担持体上に残留し持ち運ばれて介在している画像形成方法である。

【0298】

まず、現像兼クリーニング画像形成方法において、トナー母粒子に導電性微粉体を外部添加した場合の画像形成プロセス中でのトナー母粒子及び導電性微粉体の挙動を説明する。

【0299】

トナーに含有させた導電性微粉体は、現像工程における像担持体側の静電潜像の現像時にトナー母粒子とともに適当量が像担持体側に移行する。

【0300】

像担持体上のトナー画像は転写工程において転写材側に転移する。像担持体上の導電性微粉体も一部は転写材側に付着するが残りは像担持体上に付着保持されて残留する。トナーと逆極性の転写バイアスを印加して転写を行う場合には、トナーは転写材側に引かれて積極的に転移するが、像担持体上の導電性微粉体は導電性であることで転写材側には積極的に転移せず、一部は転写材側に付着するものの残りは像担持体上に付着保持されて残留する。

【0301】

クリーナーを用いない画像形成方法では、転写後の像担持体面に残存の転写残トナーおよび上記の残存導電性微粉体は、像担持体と接触帯電部材の当接部である帯電部に像担持体面の移動でそのまま持ち運ばれて接触帯電部材に付着・混入する。従って、像担持体と接触帯電部材との当接部に導電性微粉体が介在した状態で像担持体の接触帯電が行われる。

【0302】

この導電性微粉体の存在により、接触帯電部材への転写残トナーの付着・混入による汚染にもかかわらず、接触帯電部材の像担持体への緻密な接触性と接触抵抗を維持できるため、該接触帯電部材による像担持体の帯電を良好に行わせることができる。

【0303】

また、接触帯電部材に付着・混入した転写残トナーは、帯電部材から像担持体

へ印加される帯電バイアスによって、帯電バイアスと同極性に帯電を揃えられて接触帯電部材から徐々に像担持体上に吐き出され、像担持体面の移動とともに現像部に至り、現像工程において現像兼クリーニング（回収）される。

【0304】

更に、画像形成が繰り返されることで、トナーに含有させてある導電性微粉体が、現像部で像担持体面に移行し該像担持面の移動により転写部を経て帯電部に持ち運ばれて帯電部に逐次に導電性微粉体が供給され続けるため、帯電部において導電性微粉体が脱落等で減少したり、劣化するなどしても、帯電性の低下が生じることが防止されて良好な帯電性が安定して維持される。

【0305】

ところで、更なる解決すべき課題として、像担持体と接触帯電部材との当接部に積極的に導電性微粉体を存在させ、接触帯電部材への絶縁性の転写残トナーの付着・混入による帯電阻害に打ち勝って像担持体の帯電を良好に行わせるために必要量の導電性微粉体をトナーに含有させた場合、トナー補給直前など現像器内でトナー量が少なくなる状態では画像濃度低下、または、カブリの増大により、良好な画像品位が保持できないことがある。

【0306】

従来のクリーニング機構を有する画像形成装置においても、トナーに導電性微粉体を含有させた場合、現像工程において選択的に導電性微粉体が消費されること、または逆に選択的に導電性微粉体が残ってしまうことによるトナー中での導電性微粉体の偏析等により、現像器内のトナー量が少なくなるまで使用された際には、画像濃度低下、またはカブリの増大を生ずることがある。このため、トナー母粒子に導電性微粉体を固着させるなどして、導電性微粉体の選択的な消費または偏析を低減し、画像濃度低下、カブリの増大等による画像性の低下を防止することが知られている。

【0307】

しかし、導電性微粉体を含有させたトナーを、現像兼クリーニング画像形成方法に適用した場合には、導電性微粉体の偏析がより大きな影響を画像特性に与えてしまう。すなわち、前述のように、トナーに含有させた導電性微粉体は、現像

工程においてトナー母粒子とともに適当量が像担持体側に移行した後、転写工程において像担持体上の導電性微粉体も一部は転写材側に付着するが残りは像担持体上に付着保持されて残留する。転写バイアスを印加することで転写を行う場合には、トナー母粒子は転写材側に引かれて積極的に転移するが、像担持体上の導電性微粉体は導電性であることで転写材側には積極的に転移せず、一部は転写材側に付着するものの残りは像担持体上に付着保持されて残留する。

【0308】

クリーニング機構を有しない画像形成方法では、クリーナーを用いないため転写後の像担持体面に残存の転写残トナーおよび上記の残存導電性微粉体は、接触帯電部材に付着・混入する。このとき、接触帯電部材に付着・混入する導電性微粉体の転写残トナーに対する量の比率は、導電性微粉体とトナー母粒子の転写性の差から、元のトナー中での導電性微粉体の量比率よりも明らかに多くなる。この状態で接触帯電部材に付着・混入した導電性微粉体は、転写残トナーと共に接触帯電部材から徐々に像担持体上に吐き出されて像担持体面の移動とともに現像部に至り、現像工程において現像兼クリーニング（回収）される。すなわち、現像兼クリーニングによって、導電性微粉体の比率が著しく多いトナーが回収されることにより、導電性微粉体の偏析が大幅に加速され、著しい画像濃度低下等による画像性の低下を招いてしまう。

【0309】

これに対して、従来のクリーニング機構を有する画像形成装置における場合と同様に、トナー母粒子に導電性微粉体を固着させて導電性微粉体の偏析を低減しようとする、転写工程においても導電性微粉体がトナー母粒子とともに挙動するため、トナー母粒子とともに転写材側に転移してしまい、接触帯電部材に付着・混入して帯電部において導電性微粉体が介在することができず、また介在したとしても転写残トナー量に対して導電性微粉体の介在量が不十分となり、転写残トナーによる帯電性阻害に打ち勝って帯電性を維持することができず、更に、接触帯電部材の像担持体への緻密な接触性と接触抵抗を維持できず、接触帯電部材による像担持体の帯電性が低下し、カブリ及び画像汚れを生じてしまう。接触帯電部材を用いた現像兼クリーニング画像形成方法に導電性微粉体を含有させたト

ナーを適用するには、上述のような困難があった。

【0310】

これに対し、本発明者らは、トナーの重量平均粒径を $3\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ とすることで、オゾンの発生を低減できる接触帯電部材を用い、廃トナーを生じないクリーナーレス画像形成方法においても良好な帯電性を維持しつつ、導電性微粉体の偏析を大幅に緩和し、画像濃度低下等の画像性の低下を実用上問題無いレベルまで改良できることを解明した。

【0311】

トナーの重量平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下の場合、トナーとしての流動性が低下し、トナー母粒子と導電性微粉体がともに挙動する傾向が強まり、転写工程において導電性微粉体はより転写され易くなり、接触帯電部材に付着・混入して帯電部において介在する導電性微粉体が減少する。このため相対的に転写残トナーによる帯電性阻害が大きくなり、これに打ち勝って帯電性を維持することができず、カブリ及び画像汚れを生じてしまう。

【0312】

また、トナーの重量平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上の場合、トナー母粒子の帯電量が導電性微粉体の含有量の増大によって大幅に低下し易くなり、帯電部において介在する導電性微粉体量を接触帯電部材の像担持体への緻密な接触性と接触抵抗を維持できる程度にまでトナー中での導電性微粉体の含有量を設定すると、トナー母粒子の帯電量が低下することによりトナー全体の現像性が低下し、現像兼クリーニングによって導電性微粉体の比率が著しく多いトナーが回収されることによる現像部での導電性微粉体の僅かな偏析によっても著しい画像濃度低下等による画像性の低下を招く。より安定した帯電性と現像性を維持するためには、トナーの重量平均粒径が $4\mu\text{m}\sim 8.0\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0313】

このように、本願発明の磁性トナー粒子は、現像兼クリーニング画像形成方法またはクリーナーレス画像形成方法に使用するのが好ましく、現像兼クリーニング手段を備えた画像形成装置に使用することも好ましい。

【0314】

また、トナー母粒子は、少なくとも結着樹脂及び着色剤を含有する粒子である。トナー母粒子の抵抗値は、 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましく、 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることがより好ましい。トナー母粒子が実質的に絶縁性を示さなければ、現像性と転写性を両立することが困難である。また、トナー母粒子への現像電界による電荷の注入を生じ易く、トナーの帯電を乱しカブリを生ずる。

【0315】

次に、本発明の画像形成方法を添付図面を参照しながら以下に説明する。図2及び図3は、本発明の画像形成方法を実施するために用いることができる具体的な装置の一例を示す。

図2はクリーナーを有する場合、図3はクリーナーレスの場合である。ここでは、図2について説明する。

【0316】

図2において、1は感光ドラムで、その周囲に一次帯電ローラー306、現像器307、転写帯電ローラー302、クリーナー312、搬送ローラー308a、308b等が設けられている。そして感光体1は一次帯電ローラー306によって帯電される。そして、レーザー発生装置（不図示）によりレーザー光Lを感光体1に照射する事によって露光される。感光体1上の静電潜像は現像器307によって一成分磁性トナーで現像され、転写材を介して感光体に当接された転写ローラー302により転写材上へ転写される。トナー画像をのせた転写材は搬送ガイド311を経て定着器313へ運ばれ転写材上に定着される。また、一部感光体上に残されたトナーはクリーニング手段312によりクリーニングされる。なお、クリーニング手段312は、上記のように、現像工程がトナー像を転写材上に転写した後に像担持体に残留したトナーを回収するクリーニング工程を兼ねている場合には、必要ではない（図3参照）。

【0317】

また、図4は現像器の概略図を示す。

【0318】

現像器307は図4に示すように感光体1に近接してアルミニウム、ステンレス等非磁性金属で作られた円筒状のトナー担持体12（以下現像スリーブと称す

）が配設され、感光体 1 9 と現像スリーブ 1 2 との間隙は図示されないスリーブ／感光体間隙保持部材等により約 2 0 0 μ m に維持されている。現像スリーブ内には固定磁石ローラー 1 4 が現像スリーブ 1 2 と同心的に固定、配設されている。但し現像スリーブ 1 2 は回転可能である。

【0 3 1 9】

固定磁石ローラー 1 4 には図示の如く複数の磁極が具備されており、S 1 は現像、N 1 はトナーコート量規制、S 2 はトナーの取り込み／搬送、N 2 はトナーの吹き出し防止に影響している。現像スリーブ 1 2 に付着して搬送される磁性トナー量を規制する部材として、磁性ブレード 1 1 a が配設され磁性ブレード 1 1 a の現像スリーブ 1 2 との間隙により現像領域に搬送されるトナー量が制御される。現像領域では、感光体 1 9 と現像スリーブ 1 2 との間に直流及び交流の現像バイアスが印加され、現像スリーブ上トナーは静電潜像に応じて感光体 1 9 上に飛翔し可視像となる。

【0 3 2 0】

次に、本発明の画像形成方法における帯電工程について以下説明する。

本発明における帯電工程では、像担持体と当接部を形成して接触する帯電部材に電圧を印加することにより像担持体を帯電する。

【0 3 2 1】

本発明の画像形成方法では、帯電部材と像担持体との間に当接部が設けられ、この当接部に粒子が介在することが好ましく、さらにこの粒子が前述した導電性微粉体であることがより好ましい。したがって帯電部材は、弾性を有することが好ましく、帯電部材に電圧を印加することにより像担持体を帯電するために導電性であることが好ましい。このため、帯電部材は弾性導電ローラー、磁性粒子を磁気拘束させた磁気ブラシ部を有し該磁気ブラシ部を被帯電体に接触させた磁気ブラシ接触帯電部材または導電性繊維から構成されるブラシであることが好ましい。

【0 3 2 2】

また、像担持体上の転写残トナーを一時的に回収するとともに導電性微粉体を担持し直接注入帯電を優位に実行する上でも、接触帯電部材として可撓性部材で

ある弾性導電性ローラー、または、回動可能な帯電ブラシロールを用いることが好ましい。

【0323】

接触帯電部材が可撓性を有していると、接触帯電部材と像担持体の当接部において導電性微粉体が像担持体に接触する機会を増加させ、高い接触性を得ることができ、直接注入帯電性を向上させることができるからである。つまり、接触帯電部材が導電性微粉体を介して密に像担持体に接触して、接触帯電部材と像担持体の当接部に存在する導電性微粉体が像担持体表面を隙間なく摺擦することで、接触帯電部材による像担持体の帯電は導電性微粉体の存在により放電現象を用いない安定かつ安全な直接注入帯電が支配的となり、従来のローラー帯電等では得られなかった高い帯電効率が得られ、接触帯電部材に印加した電圧とほぼ同等の電位を像担持体に与えることができる。

【0324】

更に、当接部を形成する帯電部材の表面の移動速度と、像担持体の表面の移動速度に相対的速度差を設けることは、接触帯電部材と像担持体の当接部において導電性微粉体が像担持体に接触する機会を格段に増加させ、より高い接触性を得ることができるので、直接注入帯電性を向上させる点で好ましい。

【0325】

接触帯電部材と像担持体との当接部に導電性微粉体を介在させることにより、導電性微粉体の潤滑効果（摩擦低減効果）により接触帯電部材と像担持体との間に大幅なトルクの増大や、接触帯電部材及び像担持体表面の顕著な削れ等を伴うことなく速度差を設けることが可能となる。

【0326】

速度差を設けるための構成としては、接触帯電部材を回転駆動して像担持体と該接触帯電部材に速度差を設けることが挙げられる。

【0327】

帯電部に持ち運ばれる像担持体上の転写残トナーを接触帯電部材に一時的に回収し均すために、接触帯電部材と像担持体は互いに逆方向に移動させることが好ましい。例えば、接触帯電部材を回転駆動し、さらに、その回転方向は像担持体

表面の移動方向とは逆方向に回転するように構成することが望ましい。即ち、逆方向回転で像担持体上の転写残トナーを一旦引き離し帯電を行うことにより優位に直接注入帯電を行うことが可能だからである。

【 0 3 2 8 】

つまり、帯電部材を像担持体表面の移動方向と同じ方向に移動させて速度差をもたせることも可能であるが、直接注入帯電の帯電性は像担持体の周速と帯電部材の周速の比に依存するため、逆方向と同じ相対速度比を得るには順方向では帯電部材の回転数が逆方向の時に比べて大きくなるので、帯電部材を逆方向に移動させる方が回転数の点で有利である。

【 0 3 2 9 】

相対速度差を示す指標としては、次式で表される相対移動速度比がある。

【 数 4 】

$$\text{相対移動速度比 (\%)} = | (V_c - V_p) / V_p | \times 100$$

(式中、 V_c は帯電部材表面の移動速度、 V_p は像担持体表面の移動速度であり、 V_c は、当接部において帯電部材表面が像担持体表面と同じ方向に移動するとき、 V_p と同符号の値とする。)

相対移動速度比は、通常には 10 ～ 500 % である。

【 0 3 3 0 】

また、帯電手段としては、帯電ローラー、帯電ブレード、導電性ブラシ等の帯電部材を用いる手段がある。これらの接触帯電手段は、高電圧が不要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

【 0 3 3 1 】

接触帯電手段に用いられる帯電ローラー及び帯電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜を設けてもよい。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、PVdF (ポリフッ化ビニリデン)、PVdC (ポリ塩化ビニリデン)、フッ素アクリル樹脂などが適用可能である。

【 0 3 3 2 】

弾性導電性ローラーの硬度は、硬度が低すぎると形状が安定しないために被帯電体との接触性が悪くなり、更に、帯電部材と像担持体との当接部に導電性微粉

体を介在させることで弾性導電性ローラー表層を削りまたは傷つけ、安定した帯電性が得られない。また、硬度が高すぎると被帯電体との間に帯電当接部を確保できないだけでなく、被帯電体表面へのミクロな接触性が悪くなるので、アスカーC硬度で50度以下が好ましく、25度～50度がより好ましい。

【0333】

弾性導電性ローラーは弾性を持たせて被帯電体との十分な接触状態を得ると同時に、移動する被帯電体を充電するに十分低い抵抗を有する電極として機能することが重要である。一方では被帯電体にピンホールなどの欠陥部位が存在した場合に電圧のリークを防止する必要がある。被帯電体として電子写真用感光体を用いた場合、十分な帯電性と耐リークを得るには、帯電部材の体積固有抵抗値が $10^3 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗値であることが良く、より好ましくは $10^4 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗値であることが良い。

【0334】

ローラーの抵抗値は、ローラーの芯金に総圧1kgの加重がかかるよう $\phi 30 \text{ mm}$ の円筒状アルミドラムにローラーを圧着した状態で、芯金とアルミドラムとの間に100Vを印加し、計測した抵抗値、計測時のニップ幅および弾性体の厚みから計算する。

【0335】

例えば、弾性導電性ローラーは芯金上に可撓性部材としてのゴムまたは発泡体の中抵抗層を形成することにより作製される。中抵抗層は樹脂（例えばウレタン）、導電性粒子（例えばカーボンブラック）、硫化剤、発泡剤等により処方され、芯金の上にローラー状に形成する。その後必要に応じて切削、表面を研磨して形状を整え弾性導電性ローラーを作成することができる。該ローラー表面は導電性微粉体を介在させるために微少なセルまたは凹凸を有していることが好ましい。

【0336】

また、ローラー部材は少なくとも表面に球形換算での平均セル径が $5 \sim 300 \mu \text{m}$ である窪みを有しており、該窪みを空隙部としたローラー部材表面の空隙率は15～90%であることが好ましい。

【 0 3 3 7 】

平均セル径が上記範囲よりも小さすぎると、導電性微粉体を用いる場合に帯電均一性が低下する可能性が高まる傾向にある。また、平均セル径が上記範囲よりも大きすぎるとローラー部材の耐久性が損なわれる可能性が高まる傾向にある。なお、本発明において、平均セル径とは、ローラーの窪み部を球形換算した径をいい、走査型電子顕微鏡を用いて測定することができる。その場合、画像解析装置を用いることも可能である。

【 0 3 3 8 】

前記空隙率が上記範囲よりも小さすぎると、導電性微粉体を用いる場合には、担持される導電性微粉体量が不足し、帯電性に悪影響を及ぼす可能性が高くなる傾向にある。また、空隙率が上記範囲よりも大きすぎるとローラー部材の耐久性が損なわれる可能性が高まる傾向にある。

【 0 3 3 9 】

導電性弾性ローラーの材質としては、弾性発泡体に限定するものではなく、弾性体の材料として、エチレン-プロピレン-ジエンポリエチレン（EPDM）、ウレタン、ブタジエンアクリロニトリルゴム（NBR）、シリコンゴムや、イソプレンゴム等に抵抗調整のためにカーボンプラックや金属酸化物等の導電性物質を分散したゴム材や、またこれらを発泡させたものがあげられる。また、導電性物質を分散せずに、または導電性物質と併用してイオン導電性の材料を用いて抵抗調整をすることも可能である。

【 0 3 4 0 】

導電性弾性ローラーは像担持体としての被帯電体に対して弾性に抗して所定の押圧力で圧接させて配設し、導電性弾性ローラーと像担持体の当接部である帯電当接部を形成させる。この帯電当接部幅は特に制限されるものではないが、導電性弾性ローラーと像担持体の安定して密な密着性を得るため1mm以上、より好ましくは2mm以上が良い。

【 0 3 4 1 】

また、接触帯電部材としての帯電ブラシは、一般に用いられている繊維に導電材を分散させて抵抗調整されたものが用いられる。繊維としては、一般に知られ

ている繊維が使用可能であり、例えばナイロン、アクリル、レーヨン、ポリカーボネート、ポリエステル等が挙げられる。

【0342】

導電材としては、一般に知られている導電材が使用可能であり、例えば、ニッケル、鉄、アルミニウム、金、銀等の導電性金属または酸化鉄、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化チタン等の導電性金属の酸化物、更にはカーボンブラック等の導電粉が挙げられる。なおこれら導電材は必要に応じ疎水化、抵抗調整の目的で表面処理が施されていてもよい。使用に際しては、繊維との分散性や生産性を考慮して選択して用いる。

【0343】

接触帯電部材として帯電ブラシを用いる場合には、固定型と回動可能なロール状のものがある。ロール状帯電ブラシとしては、例えば導電性繊維をパイル地にしたテープを金属製の芯金にスパイラル状に巻き付けてロールブラシとすることができる。導電性繊維は、繊維の太さが1～20デニール（繊維径10～500 μ m程度）、ブラシの繊維の長さは1～15mm、ブラシ密度は1平方インチ当たり1万～30万本（1平方メートル当たり $1.5 \times 10^7 \sim 4.5 \times 10^8$ 本程度）のものが好ましく用いられる。

【0344】

帯電ブラシは、極力ブラシ密度の高い物を使用することが好ましく、1本の繊維を数本～数百本の微細な繊維から作ることも好ましく良い。例えば、300デニール/50フィラメントのように300デニールの微細な繊維を50本束ねて1本の繊維として植毛することも可能である。しかしながら、本発明においては、直接注入帯電の帯電ポイントを決定しているのは、主には帯電部材と像担持体との帯電当接部及びその近傍の導電性微粉体の介在密度に依存しているため、帯電部材の選択の範囲は広められている。

【0345】

帯電ブラシの抵抗値は、弾性導電性ローラーの場合と同様に十分な帯電性と耐リークを得るには、体積固有抵抗値が $10^3 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗値であることが良く、より好ましくは $10^4 \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ の抵抗値であることが良い。

【 0 3 4 6 】

帯電ブラシの材質としては、ユニチカ（株）製の導電性レーヨン繊維 REC-B、REC-C、REC-M1、REC-M10、さらに東レ（株）製の SA-7、日本蚕毛（株）製のサンダーロン、カネボウ製のベルトロン、クラレ（株）製のクラカーボ、レーヨンにカーボンを分散したもの、三菱レーヨン（株）製のローバル等があるが、環境安定性の点で REC-B、REC-C、REC-M1、REC-M10 が特に好ましく良い。

【 0 3 4 7 】

次に、像担持体と接触帯電部材との当接部における導電性微粉体の介在量について以下説明する。

【 0 3 4 8 】

像担持体と接触帯電部材との当接部における導電性微粉体の介在量は、少なすぎると、該粒子による潤滑効果が十分に得られず、像担持体と接触帯電部材との摩擦が大きくて接触帯電部材を像担持体に速度差を持って回転駆動させることが困難である。つまり、駆動トルクが過大となるし、無理に回転させると接触帯電部材や像担持体の表面が削れてしまう。更に導電性微粉体による接触機会増加の効果が得られないこともあり十分な帯電性能が得られない。一方、介在量が多過ぎると、導電性微粉体の接触帯電部材からの脱落が著しく増加し作像上に悪影響が出る。

【 0 3 4 9 】

上記のような観点から、導電性微粉体の介在量は、 10^3 個/mm²以上が好ましく、 10^3 個/mm²～ 5×10^5 個/mm²がより好ましく、 10^4 個/mm²～ 10^5 個/mm²がより一層好ましい。 10^3 個/mm²より低いと十分な潤滑効果と接触機会増加の効果が得られず帯電性能の低下が生じる傾向にある。なお、 10^4 個/mm²より低いと転写残トナーが多い場合に帯電性能の低下が生じる場合がある。

【 0 3 5 0 】

導電性微粉体の塗布密度範囲は、導電性微粉体をどれぐらいの密度で像担持体上に塗布することで均一带電性の効果が得られるかでも決定される。帯電時は少

なくともこの記録解像度よりは均一な接触帯電が必要である。しかしながら人間の目の視覚特性に関して、空間周波数が 10 cycles/mm 以上では、画像上の識別諸調数が限りなく 1 に近づいていく、すなわち濃度ムラを識別できなくなる。この特性を積極的に利用すると、像担持体上に導電性微粉体を付着させた場合、少なくとも像担持体上で 10 cycles/mm 以上の密度で導電性微粉体を存在させ、直接注入帯電を行えば良いことになる。

【0351】

たとえ導電性微粉体の存在しないところにミクロな帯電不良が発生したとしても、その帯電不良によって発生する画像上の濃度ムラは、人間の視覚特性を越えた空間周波数領域に発生するため、画像上では問題は無いことになる。

【0352】

導電性微粉体の塗布密度が変化したときに、画像上に濃度ムラとしての帯電不良が認知されるかどうかについては、導電性微粉体をわずかにでも塗布されれば（例えば 10 個/mm^2 ）、帯電ムラ発生の抑制に効果が認められるが、画像上の濃度ムラが人間にとって許容可能かどうかと言う点においてはまだ不十分である。

【0353】

ところがその塗布量を 10^2 個/mm^2 以上にすると、画像の客観評価において急激に好ましい結果が得られるようになる。更に、塗布量を 10^3 個/mm^2 以上増加させていくことにより、帯電不良に起因する画像上の問題点は、客観評価においてほぼ皆無となる。直接注入帯電方式による帯電では、放電帯電方式とは根本的に異なり、帯電部材が感光体に確実に接触する事で帯電が行われている訳であるが、たとえ導電性微粉体を像担持体上に過剰に塗布したとしても、接触できない部分は必ず存在する。ところが本発明の人間の視覚特性を積極的に利用した設定に基づき導電性微粉体の塗布を行うことで、実用上この問題点を解決する。

【0354】

しかしながら、直接注入帯電方式を現像兼クリーニング画像形成における潜像担持体の一様帯電として適用する場合には、転写残トナーの帯電部材への付着または混入による帯電特性の低下が生ずる。転写残トナーの帯電部材への付着及び

混入を抑制し、または転写残トナーの帯電部材への付着または混入による帯電特性への悪影響に打ち勝って、良好な直接注入帯電を行うには、像担持体と接触帯電部材との当接部における導電性微粉体の介在量が 10^4 個/mm² 以上であることが好ましく良い。

【0355】

また、導電性微粉体の塗布量の上限值は、導電性微粉体が像担持体上に一層均一に塗布されるまでであり、それ以上塗布されても効果が向上するわけではなく逆に、露光光源を遮ったり、散乱させたりという弊害が生じる。

【0356】

塗布密度上限値は導電性微粉体の粒径によっても変わってくるために、一概にはいえないが、導電性微粉体が像担持体上に一層均一に塗布される量が上限といえる。

【0357】

導電性微粉体の量は、 5×10^5 個/mm² を超えると、導電性微粉体の像担持体への脱落が著しく増加し、粒子自体の光透過性を問わず、像担持体への露光量不足が生じやすく好ましくない。 5×10^5 個/mm² 以下では脱落する粒子量も低く抑えられ露光の阻害を改善できる。導電性微粉体の介在量を、 $10^4 \sim 5 \times 10^5$ 個/mm² として画像形成を行い、像担持体上に脱落した粒子の存在量を測定したところ、 $10^2 \sim 10^5$ 個/mm² であり、作像上の弊害はなかった。したがって、導電性微粉体の好ましい介在量の範囲は、 $10^4 \sim 5 \times 10^5$ 個/mm² である。

【0358】

次に、帯電当接部での導電性微粉体の介在量及び潜像形成工程での像担持体上の導電性微粉体の存在量の測定方法について述べる。導電性微粉体の介在量は接触帯電部材と像担持体の接触面部を直接測ることが望ましいが、当接部を形成する接触帯電部材の表面と像担持体の表面には速度差を設けている場合、接触帯電部材に接触する前に像担持体上に存在した粒子の多くは逆方向に移動しながら接触する帯電部材に剥ぎ取られることから、本発明では接触面部に到達する直前の接触帯電部材表面の粒子量をもって介在量とした。

【0359】

具体的には、帯電バイアスを印加しない状態で像担持体及び弾性導電性ローラーの回転を停止し、像担持体及び弾性導電性ローラーの表面をビデオマイクロスコープ（OLYMPUS製OVM1000N）及びデジタルスチルレコーダ（DELTAIS製SR-3100）で撮影した。

【0360】

弾性導電性ローラーについては、弾性導電性ローラーを像担持体に当接するのと同じ条件でスライドガラスに当接し、スライドガラスの背面からビデオマイクロスコープにて接触面を1000倍の対物レンズで10箇所以上撮影した。得られたデジタル画像から個々の粒子を領域分離するため、ある閾値を持って2値化処理し、粒子の存在する領域の数を所望の画像処理ソフトを用いて計測した。また、像担持体上の存在量についても像担持体上を同様のビデオマイクロスコープにて撮影し同様の処理を行い計測した。

【0361】

本発明の画像形成方法における帯電工程は、像担持体（被帯電体）に、ローラー型（帯電ローラー）、ファークラシ型、磁気ブラシ型、ブレード型等の導電性の帯電部材（接触帯電部材・接触帯電器）を接触させ、この接触帯電部材に所定の帯電バイアスを印加して被帯電体面を所定の極性・電位に帯電させる接触帯電装置を用いる。接触帯電部材に対する印加帯電バイアスは直流電圧のみでも良好な帯電性を得ることが可能であるが、直流電圧に交番電圧（交流電圧）を重畳してもよい。

【0362】

交番電圧の波形としては、正弦波、矩形波、三角波等適宜使用可能である。また、直流電源を周期的にオン／オフすることによって形成されたパルス波であっても良い。このように交番電圧の波形としては周期的にその電圧値が変化するようなバイアスが使用できる。

【0363】

本発明においては帯電部材が感光体に当接されていることが好ましく、オゾンが発生しないことで環境保全上好ましい形態となっている。

【0364】

また、帯電工程では、帯電部材に直流電圧を印加することにより像担持体を帯電するか、または、直流印加における放電開始電圧を V_{th} (V) としたときに帯電部材に $2 \times V_{th}$ 未満のピーク間電圧を有する交流電圧を直流電圧に重畳した電圧を印加することにより像担持体を帯電することが好ましい。

【0365】

更に、帯電工程では、帯電部材に直流電圧を印加することにより、実質的に放電現象を伴うことなく像担持体を帯電するか、または、帯電部材に直流印加における放電開始電圧を V_{th} (V) としたときに V_{th} 未満のピーク間電圧を有する交流電圧を直流電圧に重畳した電圧を印加することにより、実質的に放電現象を伴うことなく像担持体を帯電することが好ましい。

【0366】

本発明の一つの形態として帯電ローラーを用いたときの好ましいプロセス条件としては、ローラーの当接圧が $4.9 \sim 490 \text{ N/m}$ ($5 \sim 500 \text{ g/cm}$) で、直流電圧または直流電圧に交流電圧を重畳したものが用いられる。直流電圧に交流電圧を重畳したものをを用いる場合は、交流電圧 $= 0.5 \sim 5 \text{ kV}_{pp}$ 、交流周波数 $= 50 \sim 5 \text{ kHz}$ 、直流電圧 $= \pm 0.2 \sim \pm 5 \text{ kV}$ とする条件が好ましい。

【0367】

次に、帯電部材が像担持体と形成する当接部に磁性粒子が介在する帯電工程について説明する。

本発明の画像形成方法の帯電工程は、磁性粒子を磁気拘束し形成される磁気ブラシを該像担持体の表面に当接させ電圧を印加することにより該像担持体の表面を帯電させる磁気ブラシ帯電器による帯電方法を用いることが良い。

【0368】

具体的には、磁気ブラシ帯電器は、例えば磁力発生部材としてのマグネットローラーとマグネットローラーの外周を覆って回転可能に設けられた非磁性の導電性部材である電極スリーブ（アルミニウム製、ステンレス製及び導電性樹脂製等）と、電極スリーブの表面にマグネットロールの磁力により吸着されて保持され

る磁性粒子の層（磁気ブラシ）を備える。磁気ブラシは像担持体に接触するように設けられ、電極スリーブに電圧を印加することにより磁気ブラシを介して像担持体表面を帯電させる。

【0369】

以下、磁気ブラシを構成する磁性粒子について説明する。

磁気ブラシに用いられる磁性粒子は、フェライト、マグネタイトの如き導電性金属の単一または混晶の種々の材料が使用可能である。他に導電性及び磁性を有する微粒子をバインダーポリマーと混練し、粒状に成型することによって得られた導電性及び磁性を有する微粒子がバインダーポリマー中に分散された粒子や、上記の導電性磁性粒子を更に樹脂でコートする構成もとることができる。これらの構成の中でもフェライト粒子が好ましく用いられる。フェライトの組成としては、銅、亜鉛、マンガン、マグネシウム、鉄、リチウム、ストロンチウム、バリウム等の金属元素を含むものが好適に使用される。

【0370】

磁性粒子の飽和磁化は、 15 乃至 $70 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であることが好ましい。飽和磁化が $70 \text{ Am}^2/\text{kg}$ を超える場合には、磁気拘束力が大きくなり、磁気ブラシの穂が硬くなり自由な動きが出来ず感光ドラムとの接触性が低下し帯電不良になったり、穂が硬いために感光ドラムを摩耗する傾向がある。飽和磁化が $15 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 未満の場合には、磁気拘束力が小さくなり、磁性粒子が感光ドラムに転移したまま磁気ブラシにもどらなくなり粒子の減少による、帯電劣化や、現像、転写、定着、工程に悪影響を与えてしまったりする。

【0371】

本発明において飽和磁化の測定は、振動磁力計VSM-3S-15（東英工業製）により、1Kエルステッド下において行い、その磁化量を飽和磁化とした。

【0372】

磁性粒子の平均粒径は、体積平均粒径において $10 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。 $10 \mu\text{m}$ より小さいと、感光体への磁気ブラシの付着が生じやすく、また磁気ブラシとした時の磁性粒子の搬送性に劣る傾向にある。 $50 \mu\text{m}$ を越えると磁性粒子と感光体との接触点が減少し注入帯電方法の帯電一様性が劣化する傾向にある。

さらに好ましくは、 $15 \sim 30 \mu\text{m}$ である。

【0373】

このように平均粒径とするには製造時の条件を変えることにより調整することも可能であるし、製造後の粒度分布を分級などの工程により調整することも可能である。

【0374】

磁性粒子の製造等に用いられる分級方法や装置は、特に限定されるものではないが、本発明において要求される粒度を効率良く得るためには、傾斜型慣性分級機であるエルボージェット、遠心分離機であるディスパージョンセパレータ（DS）やターボプレックス、その他、篩い分け等を用いることが好ましい。

【0375】

本発明において磁性粒子の体積平均径及び粒度分布は、レーザー回折式粒度分布測定装置HELLOS（日本電子製）に乾式分散ユニットRODOS（日本電子製）を組み合わせ用い、レンズ焦点距離 200mm 、分散圧 300kPa 、測定時間 $1 \sim 2$ 秒の測定条件で粒径 $0.5 \mu\text{m} \sim 350.0 \mu\text{m}$ の範囲を31チャンネルに分割して測定し、体積分布の50%粒径（メジアン径）を体積平均径として求めると共に、体積基準の頻度分布から各粒径範囲の粒子の体積%を求めた。

【0376】

本発明において粒度分布の測定に用いるレーザー回折式粒度分布測定装置HELLOSは、フランホーファ回折原理を用いて測定を行う装置である。この測定原理を簡単に説明すれば、レーザー光源から測定粒子にレーザービームを照射すると、回折像がレーザー光源の反対側のレンズの焦点面にでき、その回折像を検出器によって検出して演算処理することにより、測定粒子の粒度分布を算出するものである。

【0377】

本発明に用いられる磁性粒子は、体積抵抗が、 1×10^4 乃至 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましい。 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ より低いと、ピンホールリークを起こす傾向にあり、 $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ を越えると、感光体の帯電が不十分となりやすい。磁

性粒子漏れという意味では、帯電用磁性粒子の抵抗値は、 $1 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ 以上が更に好ましく用いられる。

【0378】

磁性粒子の体積抵抗の測定方法は、セルに磁性粒子を充填し、該磁性粒子に接するよう電極を配し、該電極間に電圧を印加し、その時ながれる電流を測定することで得た。測定条件は、 23°C 、65%の環境で充填磁性粒子と電極との接触面積 2 cm^2 、厚み 1 mm 、上部電極に 10 kg 、印加電圧 100 V である。

更に、本発明の好ましい抵抗分布は、比較的粒径の小さい粒子と、比較的粒径の大きな粒子の抵抗差が小さいことである。

【0379】

上記磁性粒子は、抵抗調整やトナーに対する摩擦帯電極性を制御する等を行う目的で表面層を有した形態が好ましい。表面層の形態は、磁性粒子の表面を蒸着膜、樹脂膜、導電性樹脂膜、導電剤を分散した樹脂膜、カップリング剤等でコートしたものである。

【0380】

この表面層は必ずしも磁性粒子を完全に被覆する必要は無く、本発明の効果が得られる範囲で該磁性粒子が露出していても良い。つまり表面層が不連続に形成されていても良い。

【0381】

結着樹脂としては、スチレン、クロルスチレン等のスチレン類；エチレンプロピレン、ブチレン、イソブチレン等のモノオレフィン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステルビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類の単独重合体または共重合体などが挙げられ、特に導電性微粒子の分散性やコート層としての成膜性、生産性という点などが

ら、ポリスチレン、スチレンーアクリル酸アルキル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレンが挙げられる。更にポリカーボネート、フェノール樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリオレフィン、フッ素樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド等が好ましい。

【0382】

ここで、フッ素樹脂としては、例えばポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリトリフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどと、他のモノマーが共重合した溶媒可溶の共重合体が挙げられる。

結着樹脂に分散する導電剤としては、銅、ニッケル、鉄、アルミニウム、金、銀等の金属または酸化鉄、フェライト、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化チタン等の金属酸化物更にはカーボンプラック等の電子伝導性の導電粉が挙げられ、さらにイオン導電剤として、過塩素酸リチウム、4級アンモニウム塩などが挙げられる。

【0383】

カップリング剤としては、イソプロポキシトリイソステアロイルチタネート、ジヒドロキシビス（ラクタト）チタン、ジイソプロポキシビス（アセチルアセナト）チタン等のチタネート系、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、n-オクタデシルジメチルメメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン等のシラン系カップリング剤等が挙げられ、適宜アミノ基やフッ素などの様々な官能基を導入してもよい。カップリング剤の場合、極薄い被膜（分子レベルで）を磁性粒子表面に形成するので、磁性粒子の抵抗値に与える影響が少なく、磁性粒子であるコアの抵抗さえ調整すれば、被覆層への抵抗調整の処理は行わなくても構わない。

【0384】

本発明では、像担持体として導電性支持体と、シリコン原子を母体とする非単

結晶材料で構成された光導電層とを有する像担持体、すなわち a-Si 感光層を有する感光体（以下、「a-Si 系感光体」ともいう）を使用することを 1 つの特徴とする。

【0385】

本発明における a-Si 系感光体は、周知の導電性支持体と、シリコン原子を母体とする非単結晶材料から成る光導電層を有する感光層とから構成される感光体であり、必要に応じて特性を向上させた物が用いられる。

【0386】

該 a-Si 感光体の構成として感光層の下部には、下部電荷注入防止層を設け、基板からの電荷の進入を防ぐこともできる。また、必要に応じて感光層の上部または下部に電荷注入阻止層（上部阻止層、下部阻止層）、干渉現象防止のための干渉防止層（反射防止層）、表面層等を設けることができる。

【0387】

本発明に用いる a-Si 系感光体は、これらの各層を必要に応じてその特性を実用に適合させるため、水素原子、及びホウ素、アルミニウム、ガリウム等の周期律表第 III 族の原子、ゲルマニウム、スズ等の周期律表第 IV 族の原子、窒素、リン、ヒ素等の周期律表第 V 族の原子、酸素、イオウ、セレン等の周期律表第 VI 族の原子、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子を単独又は複合して a-Si 形成時に導入して各層の各特性をコントロールすることができ、各層の特性をコントロールすることにより負静電荷像担持体としての a-Si 感光体を構成することができる。例えば、感光層に水素化 a-Si を、下部電荷注入防止層にリンをドーピングした水素化 a-Si を、上部電荷注入防止層にホウ素をドーピングした水素化 a-Si を設ければ、負電荷の静電荷像を保持する像担持体とすることができる。

【0388】

以下、本発明における像担持体の具体例について図 5 及び図 6 を用いて説明する。

【0389】

図 5 及び図 6 は本発明に用いられる像担持体の模式的な断面図の一例であり図

5は光導電層が機能分離されていない単一層からなる単層型像担持体である。又図6は光導電層が電荷発生層と電荷輸送層とに分離された機能分離型像担持体である。

【0390】

図5に示すa-Si系感光体はアルミニウム等の導電性支持体201と、導電性支持体201の表面に順次積層された電荷注入阻止層202と光導電層203及び表面層204からなる。ここで、電荷注入阻止層202は導電性支持体201から光導電層203への電荷の注入を阻止するものであり、必要に応じて設けられる。また、光導電層203は少なくともシリコン原子を含む非晶質材料で構成され、光導電性を示すものである。更に表面層204は、画像形成装置における顕像を保持する能力をもつ層であり、必要に応じて設けられる。

【0391】

以下では、電荷注入阻止層202、表面層204の有無により効果が異なる場合を除いては、電荷注入阻止層202、表面層204は有るものとして説明する。

図6に示すa-Si系感光体は、光導電層203が少なくともシリコン原子と炭素原子を含む非晶質材料で構成された電荷輸送層206と、少なくともシリコン原子を含む非晶質材料で構成された電荷発生層205が順次積層された構成の機能分離型とした像担持体である。この像担持体に光照射すると主として電荷発生層205で生成されたキャリアーが電荷輸送層206を通過して導電性支持体201に至る。

【0392】

尚、表面層204の成膜ガスとしては、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_{10} 等のガス、及びガス化し得る炭化水素が有効に使用されるものとして挙げられる。又、これらの炭素供給用の原料ガスを必要に応じて H_2 、 He 、 Ar 、 Ne 等のガスにより希釈して使用してもよい。

【0393】

支持体の基材としては、導電性でも電気絶縁性であってもよい。導電性支持体としては、 Al 、 Cr 、 Mo 、 Au 、 In 、 Nb 、 Te 、 V 、 Ti 、 Pt 、 Pd

、Fe等の金属、およびこれらの合金、例えばステンレス等が挙げられる。また、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアミド等の合成樹脂のフィルムまたはシート、ガラス、セラミック等の電気絶縁性支持体の少なくとも感光層を形成する側の表面を導電処理した支持体も用いることができる。

【0394】

また、導電性支持体201の形状は、平滑表面または凹凸表面の円筒状または板状無端ベルト状であることができ、その厚さは、所望通りの像担持体を形成し得るように適宜決定するが、導電性支持体201は製造上および取り扱い上、機械的強度等の点から通常は10 μ m以上とされる。

【0395】

特にレーザー光などの可干渉性光を用いて像記録を行う場合には、可視画像において現れる、いわゆる干渉縞模様による画像不良をより効果的に解消するために、光生成キャリアの減少が実質的にない範囲で導電性支持体201の表面に凹凸を設けてもよい。導電性支持体201の表面に設けられる凹凸は、特開昭60-168156号公報、同60-178457号公報、同60-225854号公報、同61-231561号公報等に記載された公知の方法により作製される。

【0396】

また、レーザー光等の可干渉光を用いた場合の干渉縞模様による画像不良をより効果的に解消するさらに別の方法として、感光層内または該層の下側に、光吸収層等の干渉防止層またはそれに準じた領域を設けても良い。

【0397】

さらに、導電性支持体の表面に微細なキズをつける事により像担持体表面の微細粗さを制御する事もできる。キズの作製は研磨材を使用しても良いし、化学反応によるエッチングやプラズマ中のいわゆるドライエッチング、スパッタリング法等を用いても良い。この際に該キズの深さ、大きさは光生成キャリアの減少が実質的にない範囲であれば良い。

【0398】

本発明において、その目的を効果的に達成するために導電性支持体 2 0 1 上、必要に応じて電荷注入阻止層 2 0 2 上に形成され、感光層の一部を構成する光導電層 2 0 3 は、真空堆積膜形成方法によって所望特性が得られるように適宜成膜パラメーターの数値条件が設定されて作製される。

【 0 3 9 9 】

具体的には、例えばグロー放電法（低周波 C V D 法、高周波 C V D 法またはマイクロ波 C V D 法等の交流放電 C V D 法、または直流放電 C V D 法等）、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、光 C V D 法、熱 C V D 法などの数々の薄膜堆積法によって形成することができる。これらの薄膜堆積法は、製造条件、設備資本投資下の負荷程度、製造規模、作成される画像形成装置用感光体に所望される特性等の要因によって適宜選択されて採用されるが、所望の特性を有する画像形成装置用感光体を製造するに当たっての条件の制御が比較的容易であることからしてグロー放電法、特に R F 帯、 μ W 帯または V H F 帯の電源周波数を用いた高周波グロー放電法が好適である。

【 0 4 0 0 】

グロー放電法によって光導電層 2 0 3 を形成するには、基本的には周知のごとくシリコン原子 (S i) を供給し得る S i 供給用の原料ガスと、水素原子 (H) を供給し得る H 供給用の原料ガスまたは / 及びハロゲン原子 (X) を供給し得る X 供給用の原料ガスを、内部が減圧にし得る反応容器内に所望のガス状態で導入して、該反応容器内にグロー放電を生起させ、あらかじめ所定の位置に設置されてある所定の導電性支持体 2 0 1 上に a - S i : H , X からなる層を形成すればよい。

【 0 4 0 1 】

また、シリコン原子の未結合手を補償し、層品質の向上、特に光導電性および電荷保持特性を向上させるために、光導電層 2 0 3 中に水素原子または / 及びハロゲン原子が含有されることが必要であるが、水素原子またはハロゲン原子の含有量、または水素原子とハロゲン原子の和の量はシリコン原子と水素原子または / 及びハロゲン原子の和に対して 1 0 ~ 3 0 原子 % 、より好ましくは 1 5 ~ 2 5 原子 % とされるのが望ましい。

【0402】

そして、形成される光導電層203中に水素原子を構造的に導入し、水素原子の導入割合の制御をいっそう容易になるように図り、本発明の目的を達成する膜特性を得るために、これらのガスに更に H_2 および／またはHeまたは水素原子を含む珪素化合物のガスも所望量混合して層形成することが必要である。また、各ガスは単独種のみでなく所定の混合比で複数種混合しても差し支えないものである。

【0403】

また本発明において使用されるハロゲン原子供給用の原料ガスとして有効なのは、たとえばハロゲンガス、ハロゲン化物、ハロゲンをふくむハロゲン間化合物、ハロゲンで置換されたシラン誘導体等のガス状のまたはガス化し得るハロゲン化合物が好ましく挙げられる。また、さらにはシリコン原子とハロゲン原子とを構成要素とするガス状のまたはガス化し得る、ハロゲン原子を含む水素化珪素化合物も有効なものとして挙げるができる。本発明において好適に使用し得るハロゲン化合物としては、具体的には弗素ガス(F_2)、 BrF 、 ClF 、 ClF_3 、 BrF_3 、 BrF_5 、 IF_3 、 IF_7 等のハロゲン間化合物を挙げることができる。

【0404】

ハロゲン原子を含む珪素化合物、いわゆるハロゲン原子で置換されたシラン誘導体としては、具体的には、たとえば SiF_4 、 Si_2F_6 等の弗化珪素が好ましいものとして挙げるができる。

【0405】

光導電層203中に含有される水素原子または／及びハロゲン原子の量を制御するには、例えば導電性支持体201の温度、水素原子または／及びハロゲン原子を含有させるために使用される原料物質の反応容器内へ導入する量、放電電力等を制御すればよい。

【0406】

本発明においては、光導電層203には必要に応じて伝導性を制御する原子を含有させることが好ましい。伝導性を制御する原子は、光導電層203中に万偏

なく均一に分布した状態で含有されても良いし、または層厚方向には不均一な分布状態で含有している部分があってもよい。

【0407】

前記伝導性を制御する原子としては、半導体分野におけるいわゆる不純物を挙げることができ、p型伝導特性を与える周期律表III b族に属する原子（以後「第III b族原子」と略記する）またはn型伝導特性を与える周期律表III b族に属する原子（以後「第III b族原子」と略記する）を用いることができる。

【0408】

第III b族原子としては、具体的には、硼素（B）、アルミニウム（Al）、ガリウム（Ga）、インジウム（In）、タリウム（Tl）等があり、特にB、Al、Gaが好適である。第V b族原子としては、具体的には磷（P）、砒素（As）、アンチモン（Sb）、ビスマス（Bi）等があり、特にP、Asが好適である。

【0409】

光導電層203に含有される伝導性を制御する原子の含有量としては、好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^4$ 原子ppm、より好ましくは $5 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^3$ 原子ppm、最適には $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^3$ 原子ppmとされるのが望ましい。

【0410】

伝導性を制御する原子、たとえば、第III b族原子または第V b族原子を構造的に導入するには、層形成の際に、第III b族原子導入用の原料物質または第V b族原子導入用の原料物質をガス状態で反応容器中に、光導電層203を形成するための他のガスとともに導入してやればよい。第III b族原子導入用の原料物質または第V b族原子導入用の原料物質となり得るものとしては、常温常圧でガス状のまたは、少なくとも層形成条件下で容易にガス化し得るものが採用されるのが望ましい。

【0411】

そのような第III b族原子導入用の原料物質として具体的には、硼素原子導入用としては、 B_2H_6 、 B_4H_{10} 、 B_5H_9 、 B_5H_{11} 、 B_6H_{10} 、 B_6H_{12} 、 B_6H_{14}

等の水素化硼素、 BF_3 、 BCl_3 、 BBr_3 等のハロゲン化硼素等が挙げられる。その他、 AlCl_3 、 GaCl_3 、 $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ 、 InCl_3 、 TlCl_3 等も挙げる事ができる。

【0412】

第Vb族原子導入用の原料物質として有効に使用されるのは、燐原子導入用としては、 PH_3 、 P_2H_4 等の水素化燐、 PH_4I 、 PF_3 、 PF_5 、 PCl_3 、 PCl_5 、 PBr_3 、 PBr_5 、 PI_3 等のハロゲン化燐が挙げられる。その他、 AsH_3 、 AsF_3 、 AsCl_3 、 AsBr_3 、 AsF_5 、 SbH_3 、 SbF_3 、 SbF_5 、 SbCl_3 、 SbCl_5 、 BiH_3 、 BiCl_3 、 BiBr_3 等も第Vb族原子導入用の出発物質の有効なものとして挙げる事ができる。また、これらの伝導性を制御する原子導入用の原料物質を必要に応じて H_2 及び／又はHeにより希釈して使用してもよい。

【0413】

さらに本発明においては、光導電層203に炭素原子及び／または酸素原子及び／又は窒素原子を含有させることも有効である。炭素原子、及び／又は酸素原子、及び／又は窒素原子の含有量はシリコン原子、炭素原子、酸素原子及び窒素原子の和に対して、好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 10$ 原子%、より好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 8$ 原子%、最適には $1 \times 10^{-3} \sim 5$ 原子%が望ましい。炭素原子及び／または酸素原子及び／または窒素原子は、光導電層中に万遍なく均一に含有されても良いし、光導電層の層厚方向に含有量が変化するような不均一な分布をもたせた部分があっても良い。

【0414】

本発明において、光導電層203の層厚は所望の電子写真特性が得られること及び経済的効果等の点から適宜所望にしたがって決定され、好ましくは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 45 \mu\text{m}$ 、最適には $10 \sim 40 \mu\text{m}$ とされるのが望ましい。

【0415】

さらに、導電性支持体201の温度は、層設計にしたがって適宜最適範囲が選択されるが、通常の場合、好ましくは $200 \sim 350^\circ\text{C}$ 、より好ましくは 230

～330℃、最適には250～310℃とするのが望ましい。

【0416】

光導電層を形成するための支持体温度、ガス圧等の条件は通常は独立的に別々に決められるものではなく、所望の特性を有する感光体を形成すべく相互的且つ有機的関連性に基づいて最適値を決めるのが望ましい。

【0417】

本発明においては、上述のようにして導電性支持体201上に形成された光導電層203の表面に、更に非単結晶材料からなる表面層（最表面層）204を形成することが好ましい。この表面層204は自由表面を有し、主に耐湿性、連続繰り返し使用特性、電氣的耐压性、使用環境特性、耐久性において本発明の目的を達成するために設けられる。

【0418】

表面層204は、非単結晶材料であればいずれの材質でも可能であるが、例えば、水素原子（H）及び／またはハロゲン原子（X）を含有し、更に炭素原子を含有するアモルファスシリコン（以下「a-SiC:H, X」と表記する）、水素原子（H）及び／またはハロゲン原子（X）を含有し、更に酸素原子を含有するアモルファスシリコン（以下「a-SiO:H, X」と表記する）、水素原子（H）及び／またはハロゲン原子（X）を含有し、更に窒素原子を含有するアモルファスシリコン（以下「a-SiN:H, X」と表記する）、水素原子（H）及び／またはハロゲン原子（X）を含有し、更に炭素原子、酸素原子、窒素原子の少なくとも一つを含有するアモルファスシリコン（以下「a-SiCON:H, X」と表記する）等の材料が好適に用いられる。

【0419】

該表面層204は、例えばグロー放電法（低周波CVD法、高周波CVD法またはマイクロ波CVD法等の交流放電CVD法、または直流放電CVD法等）、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、光CVD法、熱CVD法など周知の薄膜堆積法によって形成することができる。これらの薄膜堆積法は、製造条件、設備資本投資下の負荷程度、製造規模、作成される画像形成装置用感光体に所望される特性等の要因によって適宜選択されて採用されるが、感光

体の生産性から光導電層と同等の堆積法によることが好ましい。

【0420】

例えば、グロー放電法によって $a-SiC:H$, X よりなる表面層 204 を形成するには、基本的にはシリコン原子 (Si) を供給し得る、Si 供給用の原料ガスと、炭素原子 (C) を供給し得る C 供給用の原料ガスと、水素原子 (H) を供給し得る H 供給用の原料ガスまたは / 及びハロゲン原子 (X) を供給し得る X 供給用の原料ガスを、内部を減圧にし得る反応容器内に所望のガス状態で導入して、該反応容器内にグロー放電を生起させ、あらかじめ所定の位置に設置された光導電層 203 を形成した導電性支持体 201 上に $a-SiC:H$, X からなる層を形成すればよい。

【0421】

表面層を $a-SiC$ を主成分として構成する場合の炭素量は、シリコン原子と炭素原子の和に対して 30% から 90% の範囲が好ましい。特に表面層内の水素含有量を 30 原子% 以上 70% 以下に制御することで電気的特性面及び高速連続使用性において飛躍的な向上を図り、表面層の高い硬度を確保できる。

【0422】

表面層中の水素含有量は、 H_2 ガスの流量、支持体温度、放電パワー、ガス圧等によって制御し得る。また、表面層 204 中に含有される水素原子または / 及びハロゲン原子の量を制御するには、例えば導電性支持体 201 の温度、水素原子または / 及びハロゲン原子を含有させるために使用される原料物質の反応容器内へ導入する量、放電電力等を制御すればよい。

【0423】

炭素原子及び / または酸素原子及び / または窒素原子等の原子は、表面層中に万遍なく均一に含有されても良いし、表面層の層厚方向に含有量が変化するような不均一な分布をもたせた部分があっても良い。

【0424】

さらに本発明においては、表面層 204 には必要に応じて伝導性を制御する原子を含有させることが好ましい。伝導性を制御する原子は、表面層 204 中に万遍なく均一に分布した状態で含有されても良いし、または層厚方向には不均一な

分布状態で含有している部分があってもよい。

【0 4 2 5】

前記の伝導性を制御する原子としては、半導体分野における、いわゆる不純物を挙げることができ、「第III b 族原子」または「第V b 族原子」を用いることができる。また、これらの伝導性を制御する原子導入用の原料物質を必要に応じてH₂、He、Ar、Ne等のガスにより希釈して使用してもよい。

【0 4 2 6】

本発明における表面層2 0 4 の層厚としては、通常0. 0 1 ~ 3 μ m、好適には0. 0 5 ~ 2 μ m、最適には0. 1 ~ 1 μ mとされるのが望ましいものである。層厚が0. 0 1 μ mよりも薄いと感光体を使用中に摩耗等の理由により表面層が失われてしまう傾向にあり、3 μ mを越えると残留電位の増加等の電子写真特性の低下がみられることがある。

【0 4 2 7】

本発明の目的を達成するのに好適な特性を有する表面層2 0 4 を形成するには、導電性支持体2 0 1 の温度、反応容器内のガス圧を所望にしたがって、適宜設定する必要がある。

【0 4 2 8】

表面層を形成するための支持体温度、ガス圧等の条件は通常は独立的に別々に決められるものではなく、所望の特性を有する感光体を形成すべく相互的且つ有機的関連性に基づいて最適値を決めるのが望ましい。

【0 4 2 9】

さらに本発明においては、光導電層と表面層の間に、炭素原子、酸素原子、窒素原子の含有量を表面層より減らしたバッファ層（下部表面層）を設けることも帯電能等の特性を更に向上させるためには有効である。

【0 4 3 0】

また表面層2 0 4 と光導電層2 0 3 との間に炭素原子及び／または酸素原子及び／または窒素原子の含有量が光導電層2 0 3 に向かって減少するように変化する領域を設けても良い。これにより表面層と光導電層の密着性を向上させ、界面での光の反射による干渉の影響をより少なくすることができる。

【0 4 3 1】

本発明では、表面層として非単結晶水素化炭素膜として、炭素を主体とする非晶質炭素膜（以下「 $a-C:H$ 」と表記する）を使用することが、さらに好ましい。

【0 4 3 2】

$a-C:H$ もまた、高硬度で耐久性に優れている。また、低摩擦であり、撥水性にも優れ、環境対策ヒーターを除去した状態においても高温環境下での画像のぼけを防止する効果がある。また、導電性微粉体やその他の粒子等の、機械的な摩擦による感光体への移動を低減できる。

【0 4 3 3】

本発明においては、 $a-C:H$ からなる表面層は、膜中に含まれる水素量は $H/(C+H)$ で41%～60%、好適には45%～55%が適している。水素量が40%以下だと像担持体としての感度が不足し画像形成装置に適さない場合がある。また60%を越えると膜の緻密化が損なわれ、機械的強度が損なわれる傾向にある。

【0 4 3 4】

さらに本発明に用いられる像担持体の表面層の膜厚としては表面層の磨耗量と画像形成装置の寿命との関係から最適な膜厚が決定できるが、一般的には0.01 μm ～10 μm 、好適には0.1 μm ～1 μm の範囲が望ましい。表面層の膜厚が0.01 μm 以下だと機械的強度が損なわれ、10 μm 以上になると残留電位が高くなる場合がある。また、本発明において、表面層の屈折率は1.8～2.8程度であれば好適に用いられる。

【0 4 3 5】

炭素供給用ガスとなり得る物質としては、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_{10} 等のガス状態の、またはガス化し得る炭化水素が有効に使用されるものとして挙げられ、更に層作成時の取り扱い易さ、炭素供給効率の良さ等の点で CH_4 、 C_2H_6 が好ましいものとして挙げられる。また、これらの炭素供給用の原料ガスを必要に応じて H_2 、 He 、 Ar 、 Ne 等のガスにより希釈して使用してもよい。

【0 4 3 6】

また、基板（導電性支持体）温度は室温から350℃までに調整されるが、あまり基板温度が高過ぎるとバンドギャップが低下して透明度が低下するため低めの温度設定が好ましい。高周波電力については、出来るだけ高い方が炭化水素の分解が充分に進むため好ましく、具体的には炭化水素の原料ガスに対して $5 \times 10^{-6} \text{ J} / (\text{sec} / \text{m}^3)$ 以上が好ましいが、あまり高くなると異常放電が発生してしまい、像担持体の特性を劣化させるので、異常放電が発生しない程度の電力に抑える必要がある。放電空間の圧力については通常のRF（代表的には13.56MHz）電力を用いる場合には $1.33 \times 10^{-2} \sim 1.33 \text{ kPa}$ 、VHF帯（代表的には50～450MHz）を用いる場合には $1.33 \times 10^{-5} \sim 1.33 \times 10^{-3} \text{ kPa}$ 程度に保たれる。

【0437】

また、本発明に用いられるa-C:Hからなる表面層には、必要に応じてハロゲン原子が含まれていても良い。その中でも、表面層として炭素を主体として、内部且つ／又は最表面にフッ素との結合を有する非晶質炭素膜（以下「a-C:H:F」と表記する）は、フッ素の作用により、更に撥水性に優れ、低摩擦であり、環境対策ヒーターを除去した状態においても高湿環境下での画像のぼけを防止する効果がある。

【0438】

このような表面層の製造については、a-C:H膜の製造方法に準ずるが、ハロゲン原子供給用ガスを使用する。前記ハロゲン原子供給用ガスとなり得る物質としては、たとえば F_2 、 BrF 、 ClF 、 ClF_3 、 BrF_3 、 BrF_5 、 IF_3 、 IF_7 等のハロゲン間化合物を挙げることができる。さらにフッ素原子を導入する際には、 CF_4 、 CHF_3 、 C_2F_6 、 ClF_3 、 CHClF_2 、 F_2 、 C_3F_8 、 C_4F_{10} 等のフッ素含有ガスが好適に用いられる。

【0439】

また、光導電層と表面層の間に、像担持体としての機能を向上させる目的で非晶質材料からなる層を設けることも好適に用いられる。その一例としては、非単結晶珪素、非単結晶炭化珪素、非単結晶水素化炭素などが挙げられる。

【0440】

本発明に用いられる画像形成装置用感光体においては、導電性支持体と光導電層との間に、支持体側からの電荷の注入を阻止する働きのある電荷注入阻止層を設けるのがいっそう効果的である。すなわち、電荷注入阻止層は感光層が一定極性の帯電処理をその自由表面に受けた際、支持体側より光導電層側に電荷が注入されるのを阻止する機能を有し、逆の極性の帯電処理を受けた際にはそのような機能は発揮されない、いわゆる極性依存性を有している。そのような機能を付与するために、電荷注入阻止層には伝導性を制御する原子を光導電層に比べ比較的多く含有させる。

【 0 4 4 1 】

該層に含有される伝導性を制御する原子は、該層中に万偏なく均一に分布されても良いし、または層厚方向には万偏なく含有されてはいるが、不均一に分布する状態で含有している部分があってもよい。分布濃度が不均一な場合には、支持体側に多く分布するように含有させるのが好適である。いずれの場合にも支持体の表面と平行面内方向においては、均一な分布で万偏なく含有されることが面内方向における特性の均一化をはかる点からも必要である。

【 0 4 4 2 】

電荷注入阻止層に含有される伝導性を制御する原子としては、半導体分野における、いわゆる不純物を挙げることができ、「第III族原子」または「第V族原子」を用いることができる。

【 0 4 4 3 】

本発明において、電荷注入阻止層の層厚は所望の電子写真特性が得られること、及び経済的効果等の点から好ましくは0.1～5 μm 、より好ましくは0.3～4 μm 、最適には0.5～3 μm とされるのが望ましい。

【 0 4 4 4 】

本発明においては、電荷注入阻止層を形成するための希釈ガスの混合比、ガス圧、放電電力、支持体温度の望ましい数値範囲として前記した範囲が挙げられるが、これらの層作成ファクターは通常は独立的に別々に決められるものではなく、所望の特性を有する表面層を形成すべく相互的且つ有機的関連性に基づいて各層作成ファクターの最適値を決めるのが望ましい。

【0445】

また、本発明に用いられる画像形成装置用感光体においては、導電性支持体201と光導電層203または電荷注入阻止層202との間の密着性の一層の向上を図る目的で、例えば、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 SiO 、またはシリコン原子を母体とし、水素原子及び／またはハロゲン原子と、炭素原子及び／または酸素原子及び／または窒素原子とを含む非晶質材料等で構成される密着層を設けても良い。更に、前述のごとく、支持体からの反射光による干渉模様の発生を防止するための光吸収層を設けても良い。

【0446】

以下、本発明に用いられる感光体の製造装置と製造方法についてより具体的に説明する。図7は、高周波電源を用いたRFプラズマCVD法による像担持体の堆積装置の一例を模式的に示した図である。

【0447】

この装置は大別すると、堆積装置2100、原料ガスを供給するガス供給装置2200、反応容器2110内を減圧する為の排気装置（図示せず）から構成されている。堆積装置2100中の反応容器2110内にはアースに接続された円筒状被成膜基体である導電性支持体2112、導電性支持体の加熱用ヒーター2113、原料ガスを導入するためのガス導入管2114が設置され、更に高周波マッチングボックス2115を介して高周波電源2120が接続されている。

【0448】

原料ガス供給装置2200は、 SiH_4 、 H_2 、 CH_4 、 NO 、 B_2H_6 、 CF_4 等の原料ガスボンベ2221～2226とバルブ2231～2236、流入バルブ2241～2246、流出バルブ2251～2256及びマスフローコントローラ2211～2216から構成され、各構成ガスのボンベは補助バルブ2260を介して反応容器2110内のガス導入管2114に接続されている。

【0449】

導電性支持体2112は導電性受け台2123の上に設置されることによってアースに接続される。

【0450】

以下、図 7 の装置を用いた、像担持体の形成方法の手順の一例について説明する。

【0 4 5 1】

反応容器 2 1 1 0 内に導電性支持体 2 1 1 2 を設置し、不図示の排気装置（例えば真空ポンプ）により反応容器 2 1 1 0 内を排気する。続いて加熱用ヒーター 2 1 1 3 により導電性支持体 2 1 1 2 の温度を 2 0 ℃～5 0 0 ℃の所望の温度に制御する。次いで、像担持体形成用の原料ガスを反応容器 2 1 1 0 内に流入させる。原料ガスの流入には、ガスボンベのバルブ 2 2 3 1 ～2 2 3 6、反応容器のリークバルブ 2 1 1 7 が閉じられている事を確認し、又、流入バルブ 2 2 4 1 ～2 2 4 6、流出バルブ 2 2 5 1 ～2 2 5 6、補助バルブ 2 2 6 0 が開かれている事を確認し、メインバルブ 2 1 1 8 を開いて反応容器 2 1 1 0 及びガス配管 2 1 1 6 を排気する。

【0 4 5 2】

その後、真空計 2 1 1 9 の読みが 0 . 6 7 m P a になった時点で補助バルブ 2 2 6 0、流出バルブ 2 2 5 1 ～2 2 5 6 を閉じる。その後原料ガスボンベ 2 2 2 1 ～2 2 2 6 より各ガスをバルブ 2 2 3 1 ～2 2 3 6 を開いて導入し圧力調整器 2 2 6 1 ～2 2 6 6 により各ガス圧を 1 9 6 k P a に調整する。次に流入バルブ 2 2 4 1 ～2 2 4 6 を徐々に開けて各ガスをマスフローコントローラー 2 2 1 1 ～2 2 1 6 内に導入する。

【0 4 5 3】

以上の手順によって成膜準備を完了したら、導電性支持体 2 1 1 2 側から、すなわち下層から順に感光層を導電性支持体 2 1 1 2 上に形成する。ここでは光導電層の形成について説明する。

【0 4 5 4】

即ち、導電性支持体 2 1 1 2 が所望の温度になったところで、各流出バルブ 2 2 5 1 ～2 2 5 6 のうちの必要なものと補助バルブ 2 2 6 0 とを徐々に開き、各ガスボンベ 2 2 2 1 ～2 2 2 6 から所望の原料ガスをガス導入管 2 1 1 4 を介して反応容器 2 1 1 0 内に導入する。次に、各マスフローコントローラー 2 2 1 1 ～2 2 1 6 によって、各原料ガスが所望の流量になる様に調整する。その際、反

応容器 2 1 1 0 内が 1 3 3 . 3 P a 以下の所望の圧力になる様に、真空計 2 1 1 9 を見ながらメインバルブ 2 1 1 8 の開口を調整する。

【 0 4 5 5 】

内圧が安定したところで、高周波電源 2 1 2 0 を所望の電力に設定して例えば、周波数 1 M H z ~ 4 5 0 M H z 、より具体的には例えば 1 3 . 5 6 M H z の高周波電力を高周波マッチングボックス 2 1 1 5 を通じてカソード電極 2 1 1 1 に供給し高周波グロー放電を生起させる。この放電エネルギーによって反応容器 2 1 1 0 内に導入させた各原料ガスが分解され、導電性支持体 2 1 1 2 上に所望のシリコン原子を主成分とする光導電層が堆積される。所望の膜厚の形成が行われた後、高周波電力の供給を止め、各流出バルブ 2 2 5 1 ~ 2 2 5 6 を閉じて反応容器 2 1 1 0 への各原料ガスの流入を止め、光導電層の形成を終える。

【 0 4 5 6 】

光導電層の組成や膜厚は公知のものを使用することができる。

上記光導電層に表面層を形成する場合も基本的には上記の操作を繰り返せばよい。

【 0 4 5 7 】

図 8 は、V H F 電源を用いた V H F プラズマ C V D 法による像担持体の堆積装置の一例を模式的に示した図である。この装置は図 7 に示した堆積装置 2 1 0 0 を図 8 の堆積装置 3 1 0 0 に置き換えることで構成される。

【 0 4 5 8 】

V H F プラズマ C V D 法によるこの装置での堆積膜の形成は、以下のように行うことができる。

【 0 4 5 9 】

まず、反応容器 3 1 1 1 内に導電性支持体 3 1 1 2 を設置し、駆動装置 3 1 2 0 によって導電性支持体 3 1 1 2 を回転し、不図示の排気装置（例えば拡散ポンプ）により反応容器 3 1 1 1 内を排気管 3 1 2 1 を介して排気し、反応容器 3 1 1 1 内の圧力を 1.33×10^{-5} P a 以下に調整する。続いて、加熱用ヒーター 3 1 1 3 により導電性支持体 3 1 1 2 の温度を 5 0 ° C 乃至 5 0 0 ° C の所定の温度に加熱保持する。

【0460】

堆積膜形成用の原料ガスを反応容器 3 1 1 1 に流入させるには、ガスポンベのバルブ、反応容器のリークバルブ（不図示）が閉じられていることを確認し、又、流入バルブ、流出バルブ、補助バルブが開かれていることを確認して、まずメインバルブ（不図示）を開いて反応容器 3 1 1 1 およびガス配管内を排気する。

【0461】

次に真空計（不図示）の読みが約 6.65×10^{-4} Pa になった時点で補助バルブ、流出バルブを閉じる。

【0462】

その後、ガスポンベより各ガスを各ポンベのバルブを開いて導入し、圧力調整器により各ガス圧を 2×10^5 Pa に調整する。次に、流入バルブを徐々に開けて、各ガスをマスフローコントローラー内に導入する。

【0463】

以上のようにして成膜の準備が完了した後、以下のようにして導電性支持体 3 1 1 2 上に堆積膜の形成を行う。

【0464】

導電性支持体（3 1 1 2）が所定の温度になったところで流出バルブのうちの必要なものおよび補助バルブを徐々に開き、ガスポンベから所定のガスをガス導入管（不図示）を介して反応容器 3 1 1 1 内の放電空間 3 1 3 0 に導入する。次にマスフローコントローラーによって各原料ガスが所定の流量になるように調整する。その際、放電空間 3 1 3 0 内の圧力が 1 3 3 Pa 以下の所定の圧力になるように真空計（不図示）を見ながらメインバルブ（不図示）の開口を調整する。

【0465】

圧力が安定したところで、50 MHz ~ 450 MHz、例えば周波数 105 MHz の VHF 電源（不図示）を所望の電力に設定して、マッチングボックス 3 1 1 6 を通じて放電空間 3 1 3 0 に VHF 電力を導入し、グロー放電を生起させる。かくして導電性支持体 3 1 1 2 により取り囲まれた放電空間 3 1 3 0 において、導入された原料ガスは放電エネルギーにより励起されて解離し、導電性支持体 3 1 1 2 上に所定の堆積膜が形成される。このとき VHF 電力導入と同時に、加

熱用ヒーター 3 1 1 3 の出力を調整し、導電性支持体の温度を所定の値で変化させる。この時、層形成の均一化を図るため駆動装置 3 1 2 0 によって、所望の回転速度で回転させる。

【 0 4 6 6 】

所望の膜厚の形成が行われた後、V H F 電力の供給を止め、流出バルブを閉じて反応容器へのガスの流入を止め、堆積膜の形成を終える。

同様の操作を複数回繰り返すことによって、所望の多層構造の像担持体が形成される。

【 0 4 6 7 】

それぞれの層を形成する際には必要なガス以外の流出バルブはすべて閉じられていることは言うまでもなく、また、それぞれのガスが反応容器 3 1 1 1 内、流出バルブから反応容器 3 1 1 1 に至る配管内に残留することを避けるために、流出バルブを閉じ、補助バルブを開き、さらにメインバルブ（不図示）を全開にして系内を一旦高真空に排気する操作を必要に応じて行う。

【 0 4 6 8 】

上述のガス種およびバルブ操作は各々の層の作製条件にしたがって変更が加えられることは言うまでもない。

【 0 4 6 9 】

本発明に用いられる像担持体は、帯電部材によって帯電せしめられるが、像担持体上の電位は絶対値で 2 5 0 乃至 6 0 0 V に一次帯電されなければならない。像担持体上の電位が 2 5 0 V 未満であると、画像部の濃度とバックグラウンド部のカブリのバランスをとることが極めて困難になる。一方、6 0 0 V を越えると像担持体を所望の一次電位に帯電させるために必要な電流量が多くなり、またそれに起因してリークの発生による画像不良が極めて起こりやすくなる。また、同様な理由により帯電した像担持体上の電位は 2 5 0 乃至 5 5 0 V が好ましく、2 5 0 乃至 5 0 0 V がより好ましい。この一次帯電電位の正負については、画像形成方法・装置などその他の現像・帯電・静電潜像形成・転写などのプロセスに合わせて適宜使い分ければ良い。

【 0 4 7 0 】

本発明では、得られる画像に影響を与えない限り、像担持体を直接加温する手段を設けない構成が好ましい。その理由としては、加温手段により消費される電力が減少することなどが挙げられる。しかし、必要に応じて加温手段を設けることは何ら差し支えない。

【 0 4 7 1 】

次に、本発明における潜像形成工程について説明する。本発明の画像形成方法では、像露光により像担持体の帯電面に静電潜像として画像情報を書き込む潜像形成工程を用いるのが好ましい。すなわち、像担持体の帯電面に静電潜像を形成する潜像形成手段は、像露光手段であることが好ましい。

【 0 4 7 2 】

静電潜像形成のための画像露光手段としては、デジタル的な潜像を形成するレーザー走査露光手段に限定されるものではなく、通常のアナログ的な画像露光やLEDなどの他の発光素子でも構わないし、蛍光灯等の発光素子と液晶シャッター等の組み合わせによるものなど、画像情報に対応した静電潜像を形成できるものであるなら構わない。

【 0 4 7 3 】

像担持体は静電記録誘電体等であっても良い。この場合は、該誘電体面を所定の極性・電位に一様に一次帯電した後、除電針ヘッド、電子銃等の除電手段で選択的に除電して目的の静電潜像を書き込み形成する。

【 0 4 7 4 】

次に、現像工程について以下説明する。本発明の画像形成方法の現像工程では、本発明の磁性トナーによって、像担持体の静電潜像を現像する。まず、現像で使用するトナー担持体について説明する。

【 0 4 7 5 】

本発明に使用されるトナー担持体は、アルミニウム、ステンレススチールの如き金属又は合金で形成された導電性円筒（現像ローラー）が好ましく使用される。充分な機械的強度及び導電性を有する樹脂組成物で導電性円筒が形成されていても良く、導電性のゴムローラーを用いても良い。また、上記のような円筒状に限られず、回転駆動する無端ベルトの形態をしても良い。

【0476】

本発明においては、トナー担持体上に $5 \sim 50 \text{ g/m}^2$ のトナー層を形成することが好ましい。トナー担持体上のトナー量が 5 g/m^2 よりも小さいと、十分な画像濃度が得られにくく、トナーの帯電が過剰になることによるトナー層のムラを生じ易くなる。トナー担持体上のトナー量が 50 g/m^2 よりも多くなると、トナー飛散を生じ易くなる。

【0477】

また、本発明に使用されるトナー担持体の表面粗さはJIS中心線平均粗さ(Ra)で $0.2 \sim 3.5 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。

Raが $0.2 \mu\text{m}$ 未満ではトナー担持体上の帯電量が高くなり、現像性が不充分となる。Raが $3.5 \mu\text{m}$ を超えると、トナー担持体上のトナーコート層にむらが生じ、画像上で濃度むらとなる。さらに好ましくは、 $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。

【0478】

本発明において、トナー担持体の表面粗度Raは、JIS表面粗さ「JIS B 0601」に基づき、表面粗さ測定器（サーフコーダSE-30H、株式会社小坂研究所社製）を用いて測定される中心線平均粗さに相当する。具体的には、粗さ曲線からその中心線の方に測定長さaとして 2.5 mm の部分を抜き取り、この抜き取り部分の中心線をX軸、縦倍率の方向をY軸、粗さ曲線を $y = f(x)$ で表したとき、次式によって求められる値をマイクロメートル(μm)で表したものを言う。

【0479】

さらに、本発明に係わる磁性トナーは高い帯電能力を有するために、現像に際してはトナーの総帯電量をコントロールすることが望ましく、本発明に係わるトナー担持体の表面は導電性微粒子及び／又は滑剤を分散した樹脂層で被覆されていることが好ましい。

【0480】

トナー担持体の被覆層において、樹脂材料に含まれる導電性微粒子は、 120 kg/cm^2 で加圧した後の抵抗値が $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるものが好ましい

導電性微粒子としては、カーボン微粒子、カーボン微粒子と結晶性グラファイトとの混合物、または結晶性グラファイトが好ましい。導電性微粒子は、粒径が $0.005 \sim 10 \mu\text{m}$ を有するものが好ましい。

【0481】

樹脂材料は、例えば、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリアミド樹脂、フッ素樹脂、繊維素系樹脂、アクリル系樹脂の如き熱可塑性樹脂；エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素樹脂、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂の如き熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂を使用することができる。

【0482】

中でもシリコーン樹脂、フッ素樹脂のような離型性のあるもの、またはポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリアミド、フェノール樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、スチレン系樹脂のような機械的性質に優れたものがより好ましい。特に、フェノール樹脂が好ましい。

【0483】

導電性微粒子は、樹脂成分 10 質量部当たり、3～20 質量部使用するのが好ましい。カーボン微粒子とグラファイト粒子を組み合わせる場合は、グラファイト 10 質量部当たり、カーボン微粒子 1～50 質量部を使用するのが好ましい。導電性微粉体が分散されているスリーブの樹脂コート層の体積抵抗は $10^{-6} \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ が好ましく、 $10^{-1} \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ が更に好ましい。

【0484】

また本発明においては、トナー担持体と対向して微小間隔をもって配設されている強磁性金属ブレードによりトナー担持体上のトナーを規制されることがトナーの粉体特性や帯電特性を長期にわたり維持し、かつ温湿度環境の影響を受けにくく、トナー飛散の起こりにくい均一な帯電を得る観点から特に好ましい。

【0485】

また、本発明の画像形成方法においては、現像工程でトナーを担持して現像部

に搬送するトナー担持体の移動速度を、像担持体の移動速度に対して速度差をもたせることにより、トナー担持体側から像担持体側へトナー粒子および導電性微粉体を十分に供給することができるため、良好な画像を得ることができる。

【0486】

トナーを担持するトナー担持体表面は、像担持体表面の移動方向と同方向に移動していてもよいし、逆方向に移動していてもよい。その移動方向が同方向である場合像担持体の移動速度に対して、比で100%以上であることが望ましい。100%未満であると、画像品質が悪くなることがある。

【0487】

移動速度比が高まれば高まるほど、現像部位に供給されるトナーの量は多く、潜像に対しトナーの脱着頻度が多くなり、不要な部分は掻き落とされ必要な部分には付与されるという繰り返しにより、潜像に忠実な画像が得られる。速度比は、以下の式により求めた値である。

【数5】

速度比(%) = (トナー担持体速度 / 像担持体速度) × 100

【0488】

具体的には、トナー担持体表面の移動速度が像担持体表面の移動速度に対し、1.05～3.0倍の速度であることが好ましい。

【0489】

本発明において、非接触型現像方法を適用するために、トナー担持体の像担持体に対する離間距離よりもトナー担持体上のトナー層を薄く形成することが好ましい。現像工程は像担持体に対してトナー層を非接触として、像担持体の静電潜像をトナー画像として可視化する非接触型現像方法を適用することで、電気抵抗値が低い導電性微粉体をトナー中に添加しても、現像バイアスが像担持体へ注入することによる現像かぶりが発生しない。そのため、良好な画像を得ることができる。

【0490】

また、本発明の画像形成方法においては、カブリの無い高画質を得るためにトナー担持体上に、トナー担持体－像担持体（例えば感光体）の最近接距離（S－

D間) よりも小さい層厚で、磁性トナーを塗布し、交番電界を印加して現像を行う現像工程で現像される。すなわち、トナー担持体上の磁性トナーを規制する層圧規制部材によってトナー担持体上のトナー層厚よりも感光体とトナー担持体の最近接間隙が広くなるように設定して用いるが、トナー担持体上の磁性トナーを規制する層厚規制部材がトナー担持体と対向して微小間隔をもって配設されている強磁性金属ブレードによりトナー担持体上のトナーを規制されることがトナーの粉体特性や帯電特性を長期にわたり維持し、かつ温湿度環境の影響を受けにくく、トナー飛散の起こりにくい均一な帯電を得る観点から特に好ましい。

【0491】

また、トナー担持体は像担持体に対して $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ の離間距離を有して対向して設置されることが好ましく、 $120 \sim 500 \mu\text{m}$ の離間距離を有して対向して設置されることが更に好ましい。トナー担持体の像担持体に対する離間距離が $100 \mu\text{m}$ よりも小さいと、離間距離の振れに対するトナーの現像特性の変化が大きくなるため、安定した画像性を満足する画像形成装置を量産することが困難となる。トナー担持体の像担持体に対する離間距離が $1000 \mu\text{m}$ よりも大きいと、現像装置への転写残トナーの回収性が低下し、回収不良によるカブリを生じ易くなる。また、像担持体上の潜像に対するトナーの追従性が低下するために、解像性の低下、画像濃度の低下等の画質低下を招いてしまう。

【0492】

本発明において、トナー担持体に対して交番電界を印加して現像を行う現像工程で現像されることが好ましく、印加現像バイアスは直流電圧に交番電圧（交流電圧）を重畳してもよい。

【0493】

交番電圧の波形としては、正弦波、矩形波、三角波等適宜使用可能である。また、直流電源を周期的にオン／オフすることによって形成されたパルス波であっても良い。このように交番電圧の波形としては周期的にその電圧値が変化するようなバイアスが使用できる。

【0494】

トナーを担持をするトナー担持体と像担持体との間に、少なくともピークトウ

ーピークの電界強度が $3 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7 \text{ V/m}$ であり、周波数 $100 \sim 5000 \text{ Hz}$ の交番電界を現像バイアスとして印加することが好ましい。

【0495】

トナー担持体と像担持体との間に印加される現像バイアスの電界強度が $3 \times 10^6 \text{ V/m}$ よりも小さいと、現像装置への転写残トナーの回収性が低下し、回収不良によるカブリを生じ易くなる。また、現像力が小さいために画像濃度の低い画像となり易い。一方、現像バイアスの電界強度が $1 \times 10^7 \text{ V/m}$ よりも大きいと現像力が大き過ぎることによる細線の潰れによる解像性の低下、カブリの増大による画質低下を生じ易く、現像バイアスの像担持体へのリークによる画像欠陥を生じ易くなる。

【0496】

また、トナー担持体と像担持体との間に印加される現像バイアスのAC成分の周波数が 100 Hz よりも小さいと、潜像に対するトナーの脱着頻度が少なくなり、現像装置への転写残トナーの回収性が低下しやすく、画像品質も低下し易い。現像バイアスのAC成分の周波数が 5000 Hz よりも大きいと、電界の変化に追従できるトナーが少なくなるために、転写残トナーの回収性が低下し、現像性が低下し易くなる。

【0497】

交番電界を現像バイアスとして印加する等によって、トナー担持体と像担持体間に高電位差がある場合でも、現像部による像担持体への電荷注入が生じないため、トナー担持体側のトナー中に添加された導電性微粉体が均等に像担持体側に移行されやすく、均一に導電性微粉体を像担持体に塗布し、帯電部で均一な接触を行い、良好な帯電性を得ることが出来る。

【0498】

次に、本発明の画像形成方法に好ましく適用される接触転写工程について具体的に説明する。本発明において、像担持体からトナー画像の転写を受ける転写材は転写ドラム等の中間転写体であってもよい。転写材を中間転写体とする場合、中間転写体から紙などの転写材に再度転写することでトナー画像が得られる。

【0499】

接触転写工程とは、感光体と転写材を介して転写手段を当接しながら現像画像を転写材に静電転写するものであるが、転写手段の当接圧力としては線圧 2.9 N/m (3 g/cm) 以上であることが好ましく、より好ましくは 19.6 N/m (20 g/cm) 以上である。当接圧力としての線圧が 2.9 N/m (3 g/cm) 未満であると、転写材の搬送ずれや転写不良の発生が起こりやすくなるため好ましくない。

【0500】

また、接触転写工程における転写手段としては、転写ローラーまたは転写ベルト等の転写帯電用部材を有する装置が使用される。図9に転写ローラーの構成の一例を示す。転写ローラー34は少なくとも芯金34aと導電性弾性層34bからなり、導電性弾性層はカーボン等の導電材を分散させたウレタンやEPDM等の、体積抵抗 $10^6 \sim 10^{10} \Omega \text{ cm}$ 程度の弾性体で作られており、転写バイアス電源35により転写バイアスが印加されている。

【0501】

次に、本発明の一態様である現像兼クリーニングプロセス（クリーナーレスシステム）の画像形成方法を、以下具体的に説明する。

図3は本発明に従うローラーによる注入帯電方式の画像形成装置の一例の概略構成模型図である。

【0502】

この画像形成装置は、転写式電子写真プロセスを利用した現像兼クリーニングプロセス（クリーナーレスシステム）の画像形成装置である。クリーニングブレードのようにクリーニング部材を有するクリーニングユニットを除去した画像形成方法を有し、トナーとしては磁性一成分系トナーを使用し、トナー担持体上のトナー層と像担持体が非接触となるよう配置される非接触現像の例を示す。

【0503】

1は像担持体としての回転ドラム型a-Si像担持体であり、矢印の時計方向に一定速度の周速度（プロセススピード）をもって回転駆動される。

【0504】

306は接触帯電部材としての帯電ローラーである。帯電ローラー306は像

担持体 1 に対して弾性に抗して所定の押圧力で圧接させて配設してある。像担持体 1 と帯電ローラー 3 0 6 は当接部が存在し、帯電当接部である。帯電ローラー 3 0 6 は像担持体 1 との接触面である帯電当接部において対向方向（感光体表面の移動方向と逆方向）に回転駆動される。即ち接触帯電部材としての帯電ローラー 3 0 6 の表面は像担持体 1 の表面に対して速度差を持たせてある。また、帯電ローラー 3 0 6 の表面には、塗布量が均一になるように前記導電性微粉体を塗布している。

【 0 5 0 5 】

また帯電ローラー 3 0 6 の芯金（不図示）には帯電バイアス印加電源から直流電圧を帯電バイアスとして印加してある。ここで、像担持体 1 の表面は帯電ローラー 3 0 6 に対する印加電圧とほぼ等しい電位に直接注入帯電方式にて一様に帯電処理される。

【 0 5 0 6 】

L はレーザー光である。このレーザー光により像担持体 1 の面に目的の画像情報に対応した静電潜像が形成される。3 0 7 は現像装置である。像担持体 1 の表面の静電潜像はこの現像装置によりトナー画像として現像される。

【 0 5 0 7 】

この現像装置 3 0 7 は、非接触型の反転現像装置（図 4）である。また、像担持体 1 との対向部である現像部（現像領域部）にて像担持体 1 の回転方向と順方向に一定速度の周速で回転させる。この現像スリーブ 1 2 に磁性ブレード 1 1 a でトナーが薄層にコートされる。トナーは磁性ブレード 1 1 a で現像スリーブ 1 2 に対する層厚が規制され、また電荷が付与される。現像スリーブ 1 2 にコートされたトナーはスリーブ 1 2 の回転により、像担持体 1 とスリーブ 1 2 の対向部である現像部に搬送される。また、スリーブ 1 2 には現像バイアス印加電源より現像バイアス電圧が印加される。そして、現像スリーブ 1 2 と像担持体 1 の間で一成分ジャンピング現像を行わせる。

【 0 5 0 8 】

3 0 2 は接触転写手段としての転写ローラーであり、感光体 1 に一定の線圧で圧接させて転写当接部を形成させてある。この転写当接部に搬送ローラー 3 0 8

a、308bから所定のタイミングで転写材としての転写材Pが給紙され、かつ転写ローラー302に転写バイアス印加電源から所定の転写バイアス電圧が印加されることで、像担持体1側のトナー像が転写当接部に給紙された転写材Pの面に順次に転写されていく。そして、一定のローラー抵抗値のものをを用いDC電圧を印加して転写を行う。即ち、転写当接部に導入された転写材Pはこの転写当接部を挟持搬送されて、その表面側に像担持体1の表面に形成担持されているトナー画像が順次に静電気力と押圧力にて転写されていく。

【0509】

313は熱定着方式等の定着装置である。転写当接部に給紙されて像担持体1側のトナー像の転写を受けた転写材Pは感光体1の表面から分離されてこの定着装置313に導入され、トナー像の定着を受けて画像形成物（プリント、コピー）として装置外へ排出される。

【0510】

この画像形成装置はクリーニングユニットを除去しており、転写材Pに対するトナー像転写後の像担持体1の表面に残留の転写残トナーはクリーナーで除去されることなく、像担持体1の回転にともない帯電部を経由して現像部に至り、現像装置307において現像兼クリーニング（回収）される。

【0511】

次に、上記現像兼クリーニングプロセスにおける導電性微粉体の挙動について以下説明する。

【0512】

現像装置307のトナーTに混入させた導電性微粉体は、現像装置307による像担持体1側の静電潜像のトナー現像時にトナーとともに適当量が像担持体1側に移行する。

【0513】

像担持体1上のトナー画像は転写部において転写バイアスの影響で転写材である転写材P側に引かれて積極的に転移するが、像担持体1上の導電性微粉体は導電性であることで転写材P側には積極的に転移せず、像担持体1上に実質的に付着保持されて残留する。

【 0 5 1 4 】

本発明の一態様においては、画像形成装置はクリーニング工程を有さないため、転写後の像担持体 1 の表面に残存の転写残トナーおよび上記の残存導電性微粉体は像担持体 1 と接触帯電部材である帯電ローラー 3 0 6 の当接部である帯電部に像担持体 1 面の移動でそのまま持ち運ばれて、帯電ローラー 3 0 6 に付着または混入する。したがって、像担持体 1 と帯電ローラー 3 0 6 との当接部にこの導電性微粉体が存在した状態で像担持体 1 の直接注入帯電が行われる。

【 0 5 1 5 】

この導電性微粉体の存在により、帯電ローラー 3 0 6 にトナーが付着・混入した場合でも、帯電ローラー 3 0 6 の像担持体 1 への緻密な接触性と接触抵抗を維持できるため、該帯電ローラー 3 0 6 による像担持体 1 の直接注入帯電を行わせることができる。

【 0 5 1 6 】

つまり、帯電ローラー 3 0 6 が導電性微粉体を介して密に像担持体 1 に接触して、帯電ローラー 3 0 6 と像担持体 1 の相互接触面に存在する導電性微粉体が像担持体 1 表面を隙間なく摺擦することで、帯電ローラー 3 0 6 による像担持体 1 の帯電は導電性微粉体の存在により放電現象を用いない安定かつ安全な直接注入帯電が支配的となり、従来のローラー帯電等では得られなかった高い帯電効率が得られ、帯電ローラー 3 0 6 に印加した電圧とほぼ同等の電位を像担持体 1 に与えることができる。

【 0 5 1 7 】

また帯電ローラー 3 0 6 に付着または混入した転写残トナーは帯電ローラー 3 0 6 から徐々に像担持体 1 上に吐き出されて像担持体 1 面の移動とともに現像部に至り、現像手段において現像兼クリーニング（回収）される。

【 0 5 1 8 】

現像兼クリーニングは、転写後に像担持体 1 上に残留したトナーを、引き続き画像形成工程の現像時、即ち引き続き感光体を帯電し、露光して潜像を形成し、該潜像の現像時において、現像装置のかぶり取りバイアス、即ち現像装置に印加する直流電圧と感光体の表面電位間の電位差であるかぶり取り電位差（ V_{bac} ）

k) によって回収するものである。上記のプリンターのように反転現像の場合では、この現像兼クリーニングは、現像バイアスによる感光体の暗部電位から現像スリーブにトナーを回収する電界と、現像スリーブから感光体の明部電位へトナーを付着させる電界の作用でなされる。

【0519】

また、画像形成装置が稼働することで、現像装置307のトナーTに混入させてある導電性微粉体が現像部で像担持体1面に移行し該像担持面の移動により転写部を経て帯電部に持ち運ばれて帯電部に新しい導電性微粉体が逐次に供給され続けるため、帯電部において導電性微粉体が脱落等で減少したり、該粉体が劣化するなどしても、帯電性の低下が生じることが防止されて良好な帯電性が安定して維持される。

【0520】

このように、接触帯電方式、転写方式、トナーリサイクルプロセスの画像形成装置において、接触帯電部材として簡易な帯電ローラー306を用いて、しかも該帯電ローラー306の転写残トナーによる汚染にかかわらず、低印加電圧でオゾンレスの直接注入帯電を長期に渡り安定に維持させることができ、均一な帯電性を与えることが出来、オゾン生成物による障害、帯電不良による障害等のない、簡易な構成、低コストな画像形成装置を得ることができる。

【0521】

また、前述のように導電性微粉体は帯電性を損なわないために、電気抵抗値が $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である必要がある。そのため、現像部においてトナーが直接像担持体1に接触する接触現像装置を用いた場合には、トナー中の導電性微粉体を通じて、現像バイアスにより像担持体1に電荷注入され、画像かぶりが発生してしまう。

【0522】

しかし、上記の例では現像装置は非接触型現像装置であるので、現像バイアスが像担持体1に注入されることがなく、良好な画像を得ることが出来る。また、現像部aにおいて像担持体1への電荷注入が生じないため、ACのバイアスなど現像スリーブ12と像担持体1(19)間に高電位差を持たせることが可能であ

り、導電性微粉末が均等に現像されやすく、均一に導電性微粉体を像担持体 1 表面に塗布し、帯電部で均一な接触を行い、良好な帯電性を得ることが出来、良好な画像を得ることが可能となる。

【0523】

帯電ローラー 306 と像担持体 1 との接触面（当接部）n に導電性微粉体を介在させることにより、該導電性微粉体の潤滑効果（摩擦低減効果）により帯電ローラー 306 と像担持体 1 との間に容易に効果的に速度差を設けることが可能となる。帯電ローラー 306 と像担持体 1 との間に速度差を設けることにより、帯電ローラー 306 と像担持体 1 の相互接触面部において導電性微粉体が像担持体 1 に接触する機会を格段に増加させ、高い接触性を得ることができ、良好な直接注入帯電を可能としている。

【0524】

上記の例では、帯電ローラー 306 を回転駆動し、その回転方向は像担持体 1 表面の移動方向とは逆方向に回転するように構成することで、帯電部 n に持ち運ばれる像担持体 1 上の転写残トナーを帯電ローラー 306 に一時的に回収し均す効果を得ている。即ち、逆方向回転で感光体 1 上の転写残トナーを一旦引き離し帯電を行うことにより優位に直接注入帯電を行うことが可能である。

【0525】

更に、この例では像担持体 1 と接触帯電部材としての帯電ローラー 306 との帯電当接部における適当な量の導電性微粉体の介在によって、該粒子による潤滑効果により帯電ローラー 306 と像担持体 1 との摩擦を低減し、帯電ローラー 306 を像担持体 1 に速度差を持って回転駆動させることが容易である。つまり、駆動トルクが低減し、帯電ローラー 306 や像担持体 1 の表面の削れまたは傷を防止できる。更に該粒子による接触機会増加により十分な帯電性能が得られる。また、導電性微粉体の帯電ローラー 306 からの脱落による作像上に悪影響もない。

【0526】

また、本発明の画像形成装置は、前述した本発明の画像形成方法における各工程を実現する手段を含む構成とされていれば良く、従来より知られている装置等

の手段を用いることができる。

【0527】

本発明に係わる各種物性データの測定法を以下に詳述する。

(1) 定着画像のカブリの測定方法

カブリの測定は、東京電色社製の REFLECTMETER MODEL TC-6DS を使用して測定した。

フィルターとしてはグリーンフィルターを用い、下記式より算出した。数値が小さい程、カブリが少ない。

【数6】

カブリ (反射率) (%) = 標準紙上の反射率 (%) - サンプル非画像部の反射率 (%)

【0528】

(2) 像担持体の一次帯電電位

像担持体の一次帯電電位は、像担持体の帯電器により帯電された部位が所定の周速度で所定の方向に回転し、現像器のスリーブの最近接位置に到達したときに測定される表面電位を電位計から読み取った値の3点平均値であり、測定部位は像担持体の両端部からそれぞれ50mm±10mm中央側の範囲(2点)と像担持体の中央部の左右10mmの範囲(1点)として定義される。具体的な電位測定装置としては、TREK社製の非接触電位計344などが挙げられる。

【0529】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【0530】

<表面処理磁性体の製造例1>

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄イオンに対して1.0～1.1当量の苛性ソーダ溶液を混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。

【0531】

水溶液のpHを9前後に維持しながら空気を吹き込み、80～90℃で酸化反

応を行い、種晶を生成させるスラリー液を調製した。

【0532】

次いで、このスラリー液に当初のアルカリ量（苛性ソーダのナトリウム成分）に対し0.9～1.2当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液をpH8に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応をすすめ、酸化反応後に生成した磁性酸化鉄粒子を洗浄、濾過して一旦取り出した。この時、含水サンプルを少量採取し、含水量を計っておいた。次に、この含水サンプルを乾燥せずに別の水系媒体中に再分散させた後、再分散液のpHを約6に調製し、十分攪拌しながらシランカップリング剤（ $n-C_{10}H_{21}Si(OCH_3)_3$ ）を磁性酸化鉄に対し1.9質量部（磁性酸化鉄の量は含水サンプルから含水量を引いた値として計算した）添加し、カップリング処理を行った。生成した疎水性酸化鉄粒子を常法により洗浄、濾過、乾燥し、次いで若干凝集している粒子を解砕処理して、表面処理磁性体1を得た。

【0533】

<表面処理磁性体の製造例2>

表面処理磁性体の製造例1に於いてシランカップリング剤を（ $n-C_6H_{13}Si(OCH_3)_3$ ）とする以外は同様にして表面処理磁性体2を得た。

【0534】

<表面処理磁性体の製造例3>

表面処理磁性体の製造例1に於いてシランカップリング剤を（ $n-C_{18}H_{37}Si(OCH_3)_3$ ）とする以外は同様にして表面処理磁性体3を得た。

【0535】

<表面処理磁性体の製造例4>

表面処理磁性体の製造例1に於いてシランカップリング剤を（ $n-C_4H_9Si(OCH_3)_3$ ）とし、カップリング剤量を1.0質量部とする以外は同様にして表面処理磁性体4を得た。

【0536】

<表面処理磁性体の製造例5>

表面処理磁性体の製造例1に於いてシランカップリング剤を（ $n-C_4H_9Si$

(OCH_3)₃) とし、カップリング剤量を 0.7 質量部とする以外は同様にして表面処理磁性体 5 を得た。

【0537】

＜表面処理磁性体の製造例 6＞

表面処理磁性体の製造例 1 に於いてシランカップリング剤を ($\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) とし、カップリング剤量を 0.3 質量部とする以外は同様にして表面処理磁性体 6 を得た。上記表面処理磁性体の表面処理剤及びその添加量を表 1 に示す。

【0538】

【表 1】

	表面処理剤 / 添加量
表面処理磁性体 1	$\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ / 1.9 質量部
表面処理磁性体 2	$\text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ / 1.9 質量部
表面処理磁性体 3	$\text{n-C}_{18}\text{H}_{37}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ / 1.9 質量部
表面処理磁性体 4	$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ / 1.0 質量部
表面処理磁性体 5	$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ / 0.7 質量部
表面処理磁性体 6	$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ / 0.3 質量部

【0539】

＜磁性体の製造例 1＞

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄イオンに対して 1.0～1.1 当量の苛性ソーダ溶液を混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。

【0540】

水溶液の pH を 9 前後に維持しながら、空気を吹き込み、80～90℃で酸化反応を行い、種晶を生成させるスラリー液を調製した。

【0541】

次いで、このスラリー液に当初のアルカリ量（苛性ソーダのナトリウム成分）に対し 0.9～1.2 当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液を pH 8 に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応をすすめ、酸化反応後に生成した磁性酸化鉄粒子を洗浄、濾過して一旦取り出し、生成した酸化鉄粒子を常法により洗浄、濾過、乾燥し、次いで若干凝集している粒子を解砕処理して、磁

性体 1 を得た。

【0 5 4 2】

<導電性微粉末 1>

体積平均粒径 $3.6 \mu\text{m}$ 、粒度分布における $0.5 \mu\text{m}$ 以下が 6.4 体積%、 $5 \mu\text{m}$ 以上が 7 個数%の微粒子酸化亜鉛（抵抗 $1400 \Omega \cdot \text{cm}$ 、一次粒子径 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の酸化亜鉛一次粒子を圧力により造粒して得られたもの、白色）を導電性微粉末 1 とする。

【0 5 4 3】

この導電性微粉末 1 は、走査型電子顕微鏡にて 3000 倍及び 3 万倍で観察したところ、 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の酸化亜鉛一次粒子と $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の凝集体からなっていた。

【0 5 4 4】

実施例の画像形成装置で画像露光に用いられるレーザービームスキャナの露光光波長 675nm にあわせて、波長 675nm の光源を用いて、この波長域における透過率を X-Rite 社製 310T 透過型濃度計を用い測定したところ、この導電性微粉末 1 の透過率はおよそ 36% であった。

【0 5 4 5】

<導電性微粉体 2>

導電性微粉体 1 を風力分級して得られた、体積平均粒径 $2.2 \mu\text{m}$ 、粒度分布における $0.5 \mu\text{m}$ 以下の割合が 4.2 体積%で、 $5 \mu\text{m}$ 以上の割合が 1 個数%の微粒子酸化亜鉛（抵抗値 $1400 \Omega \cdot \text{cm}$ 、透過率 36%）を導電性微粉体 2 とする。

【0 5 4 6】

この導電性微粉体 2 は、走査型電子顕微鏡にて観察したところ、 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の酸化亜鉛一次粒子と $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の凝集体からなっていたが、導電性微粉体 1 と比較すると、一次粒子は減少していた。

【0 5 4 7】

<導電性微粉体 3>

導電性微粉体 1 を風力分級して得られた、体積平均粒径 $1.3 \mu\text{m}$ 、粒度分

布における $0.5 \mu\text{m}$ 以下の割合が 30 体積%で、 $5 \mu\text{m}$ 以上の割合が 0 個数%の微粒子酸化亜鉛（抵抗値 $1400 \Omega \cdot \text{cm}$ 、透過率 36%）を導電性微粉体 3 とする。

【0548】

この導電性微粉体 3 は、走査型電子顕微鏡にて観察したところ、 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の酸化亜鉛一次粒子と $1 \sim 4 \mu\text{m}$ の凝集体からなっていたが、導電性微粉体 1 と比較すると、一次粒子は増加していた。

【0549】

<導電性微粉体 4>

体積平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$ 、粒度分布における $0.5 \mu\text{m}$ 以下の割合が 81 体積%で、 $5 \mu\text{m}$ 以上の割合が 0 個数%の微粒子酸化亜鉛（抵抗値 $100 \Omega \cdot \text{cm}$ 、純度 99% 以上、透過率 36%）を導電性微粉体 4 とする。

【0550】

この導電性微粉体 4 は、走査型電子顕微鏡にて観察したところ、凝集体の少ない $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の酸化亜鉛一次粒子からなっていた。

【0551】

<導電性微粉体 5>

酸化スズ・アンチモンで表面処理された体積平均粒径 $2.5 \mu\text{m}$ のホウ酸アルミニウムを風力分級によって粗粒子を除いた後に、水系に分散しての濾過を繰り返し行うことで微粒子を除き、体積平均粒径 $3.1 \mu\text{m}$ 、粒度分布における $0.5 \mu\text{m}$ 以下が 0.7 体積%、 $5 \mu\text{m}$ 以上が 1 個数%の灰白色の導電性粒子を得た（抵抗 $40 \Omega \cdot \text{cm}$ ）。これを導電性微粉体 5 とする。

【0552】

<現像剤の製造例 1>

イオン交換水 709 質量部に $0.1\text{M}-\text{Na}_3\text{PO}_4$ 水溶液 451 質量部を投入し 60°C に加温した後、塩化カルシウム添加後の pH が 6.0 になるように塩酸を投入し、次に $1.0\text{M}-\text{CaCl}_2$ 水溶液 67.7 質量部を添加してリン酸カルシウム塩を含む水系媒体を得た。

【0553】

スチレン	7 8 質量部
n-ブチルアクリレート	2 2 質量部
ビスフェノール A の P. O. 及び E. O. 付加物とフマル酸の縮合反応により得られる不飽和ポリエステル樹脂	
	2 質量部
ビスフェノール A の P. O. 及び E. O. 付加物と テレフタル酸の縮合反応により得られる飽和ポリエステル樹脂	
	3 質量部
負荷電性制御剤 (モノアゾ染料系の F e 化合物)	1 質量部
表面処理磁性体 1	9 0 質量部

上記処方を実ライター (三井三池化工機 (株)) を用いて均一に分散混合した。

【0 5 5 4】

この単量体組成物を 6 0 °C に加温し、そこにエステルワックス (D S C における吸熱ピークの極大値 7 2 °C) 4. 5 部を添加混合溶解し、これに重合開始剤 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) [t_{1/2} = 1 4 0 分、6 0 °C 条件下] 5 質量部を溶解した。

【0 5 5 5】

前記水系媒体中に上記重合性単量体系を投入し、6 0 °C、N₂ 雰囲気下において T K 式ホモキサー (特殊機化工業 (株)) にて 1 0, 0 0 0 r p m で 1 5 分間攪拌し、造粒した。その後パドル攪拌翼で攪拌しつつ、6 0 °C で 6 時間反応させた。その後液温を 8 0 °C とし更に 4 時間攪拌を続けた。反応終了後、8 0 °C で更に 2 時間蒸留を行い、その後、懸濁液を冷却し、塩酸を加えてリン酸カルシウム塩を溶解し、濾過、水洗、乾燥して重量平均粒径 7. 1 μ m の黒色粒子 1 を得た。

【0 5 5 6】

この黒色粒子 1 0 0 部と、ヘキサメチルジシラザンで処理をした後シリコーンオイルで処理し、処理後の B E T 値が 2 0 0 m²/g の疎水性シリカ微粉体 0. 9 部と、表 2 に示す導電性微粉体とをヘンシェルミキサーで混合して、現像剤 1

を調製した。現像剤 1 の物性を表 2 に示す。

【0 5 5 7】

< 現像剤の製造例 2 >

表面処理磁性体 1 に代えて表面処理磁性体 2 を用い、重合開始剤として t -ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエートを用いること以外は現像剤 1 の製造例と同様に現像剤 2 を得た。現像剤 2 の物性を表 2 に示す。

【0 5 5 8】

< 現像剤の製造例 3 >

表面処理磁性体 1 に代えて表面処理磁性体 3 を用い、 pH 調整をしないこと以外は現像剤 1 の製造例と同様に現像剤 3 を得た。このときの水系媒体の pH は、10.3 であった。現像剤 3 の物性を表 2 に示す。

【0 5 5 9】

< 現像剤の製造例 4 >

表面処理磁性体 1 に代えて表面処理磁性体 4 を用いること以外は現像剤 1 の製造例と同様に現像剤 4 を得た。現像剤 4 の物性を表 2 に示す。

【0 5 6 0】

< 現像剤の製造例 5 >

表面処理磁性体 1 に代えて表面処理磁性体 5 を用いること以外は現像剤 1 の製造例と同様に現像剤 5 を得た。現像剤 5 の物性を表 2 に示す。

【0 5 6 1】

< 現像剤の製造例 6 >

現像剤の製造例 1 で得た黒色粒子 1 を 100 質量部と、ヘキサメチルジシラザンで処理し、処理後の BET 値が $250 \text{ m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ微粉体 0.8 質量部と、表 2 に示す導電性微粉体とをヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株））で混合して、現像剤 6 を調製した。現像剤 6 の物性を表 2 に示す。

【0 5 6 2】

< 現像剤の製造例 7 >

負荷電性制御剤（モノアゾ染料系の Fe 化合物）1 質量部に代えてニグロシン 1.5 質量部を用い、 BET 値が $180 \text{ m}^2/\text{g}$ の疎水性シリカ微粉体 0.9 質

量部に代えて、BET値が $200\text{ m}^2/\text{g}$ の正荷電性疎水性乾式シリカ微粉体0.9質量部を用いること以外は現像剤1の製造例と同様に現像剤7を得た。現像剤7の物性を表2に示す。

【0563】

<現像剤の製造例8>

現像剤の製造例1において、 Na_3PO_4 水溶液と CaCl_2 水溶液の投入量を増やし、重量平均粒径 $4.2\text{ }\mu\text{m}$ の黒色粉体8を得た。この黒色粒子100質量部と、現像剤の製造例1で使用した疎水性シリカ微粉体1.5質量部と、表2に示す導電性微粉体とをヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株））で混合して、現像剤8を調製した。現像剤8の物性を表2に示す。

【0564】

<現像剤の製造例9>

現像剤の製造例1において、 Na_3PO_4 水溶液と CaCl_2 水溶液の投入量を減らし、重量平均粒径 $10.4\text{ }\mu\text{m}$ の黒色粒子を得た。この黒色粒子100質量部と、現像剤の製造例1で使用した疎水性シリカ微粉体0.6質量部と、表2に示す導電性微粉体とをヘンシェルミキサー（三井三池化工機（株））で混合して、現像剤9を調製した。現像剤9の物性を表2に示す。

【0565】

<現像剤の製造例10>

エステルワックスの量を1.2質量部とする以外は現像剤の製造例1と同様に現像剤10を得た。現像剤10の物性を表2に示す。

【0566】

<現像剤の製造例11>

エステルワックスの量を54質量部とする以外は現像剤の製造例1と同様に現像剤11を得た。現像剤11の物性を表2に示す。

【0567】

<現像剤の製造例12>

エステルワックスに代えてポリエチレンワックス（DSCにおける吸熱ピークの極大値 100°C ）とする以外は現像剤の製造例1と同様に現像剤12を得た。

現像剤 1 2 の物性を表 2 に示す。

【 0 5 6 8 】

< 現像剤の製造例 1 3 >

表面処理磁性体 1 の量を 4 0 質量部とする以外は現像剤の製造例 1 と同様に現像剤 1 3 を得た。現像剤 1 3 の物性を表 2 に示す。

【 0 5 6 9 】

< 現像剤の製造例 1 4 >

表面処理磁性体の量を 1 5 0 質量部とする以外は現像剤の製造例 1 と同様に現像剤 1 4 を得た。現像剤 1 4 の物性を表 2 に示す。

【 0 5 7 0 】

< 現像剤の比較製造例 1 >

表面処理磁性体 1 に代えて表面処理磁性体 6 を用いること以外は現像剤 1 の製造例と同様に比較用現像剤 1 を得た。比較用現像剤 1 の物性を表 2 に示す。

【 0 5 7 1 】

< 現像剤の比較製造例 2 >

表面処理磁性体 1 に代えて磁性体 1 を用いること以外は現像剤 1 の製造例と同様に比較用現像剤 2 を得た。比較用現像剤 2 の物性を表 2 に示す。

【 0 5 7 2 】

< 現像剤の製造例 1 5 >

スチレン／n－ブチルアクリレート共重合体（重量比 8 0 ／ 2 0 ）

1 0 0 質量部

不飽和ポリエステル樹脂

2 質量部

飽和ポリエステル樹脂

3 質量部

負荷電性制御剤（モノアゾ染料系の F e 化合物）

1 質量部

表面処理磁性体 1

9 0 質量部

現像剤 1 で用いたエステルワックス

4 . 5 質量部

上記材料をブレンダーにて混合し、1 0 5 ℃に加熱した 2 軸エクストルuder で熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎後、得られた微粉碎物を風力分級して重量平均粒径 8 . 7 μ m の黒

色粒子 1 5 を得た。この黒色粒子 1 5 と、この黒色粒子 1 0 0 質量部に対して現像剤の製造例 1 で使用した疎水性シリカ微粉体 1. 2 質量部と、表 2 に示す導電性微粉体とを加えた混合物をヘンシェルミキサーで混合し現像剤 1 5 を得た。現像剤 1 5 の物性を表 2 に示す。

【 0 5 7 3 】

< 現像剤の製造例 1 6 >

現像剤 1 5 の粉碎条件を変えて粗粉碎物をジェットミルで微粉碎後、得られた微粉碎物を風力分級し、その後衝撃式表面処理装置（処理温度 5 0 ℃、回転式処理ブレード周速 9 0 m / s e c . ）を用いて重量平均粒径 9 . 3 μ m の黒色粒子 1 6 を得た。この黒色粒子 1 6 と、この黒色粒子 1 0 0 質量部に対して現像剤の製造例 1 で使用した疎水性シリカ微粉体 1. 2 質量部と、表 2 に示す導電性微粉体とを加えた混合物をヘンシェルミキサーで混合し現像剤 1 6 を得た。現像剤 1 6 の物性を表 2 に示す。

【 0 5 7 4 】

< 現像剤の製造例 1 7 >

現像剤の製造例 1 5 において、粗粉碎物をターボミル（ターボ工業社製）で微粉碎する以外は同様の手法により、トナーを得た。その後衝撃式表面処理装置（処理温度 5 0 ℃、回転式処理ブレード周速 9 0 m / s e c . ）を用いて重量平均粒径 8 . 6 μ m の球形化された黒色粒子 1 7 を得た。

【 0 5 7 5 】

次に、得られた球形化された黒色粒子 1 7 と、この黒色粒子に対して 1 0 0 質量部に対して現像剤の製造例 6 で使用した疎水性コロイダルシリカ 1. 0 質量部と、表 2 に示す導電性微粉体とを加えた混合物をヘンシェルミキサーで混合し現像剤 1 7 を調製した。現像剤 1 7 の物性を表 2 に示す。

【 0 5 7 6 】

< 現像剤の製造例 1 8 ~ 2 0 >

現像剤の製造例 1 において、得られた黒色粒子 1 と、製造例 1 で使用した疎水性コロイダルシリカ 0. 9 質量部と、表 2 に示す導電性微粉体とを加えた混合物をヘンシェルミキサーで混合し現像剤 1 8 ~ 2 0 を調製した。現像剤 1 8 ~ 2 0

の物性を表 2 に示す。

【 0 5 7 7 】

得られた現像剤の磁場 7 9 . 6 k A / m における磁化の強さは、現像剤 1 3 は 1 7 . 3、現像剤 1 4 は 3 7 . 2 であり、他の現像剤はいずれも 2 6 ~ 3 0 A m² / k g であった。

【 0 5 7 8 】

【表2】

	磁性体		ワックス	荷電制御剤	重量平均粒径 (μm)	平均 円形度	モード 円形度	磁性体の 遊離率(%)	外添剤	
	使用した磁性体	添加量							使用した外添剤	添加量
現像剤1	表面処理磁性体1	90質量部	エステルワックス 4.5質量部	モノアゾ染料系 のFe化合物	7.1	0.983	1.00	0.21	HMD S+シリコーンオイル処理シリカ	0.9質量部
現像剤2	表面処理磁性体2	↑	↑	↑	6.8	0.984	1.00	0.29	導電性微粉体3	↑
現像剤3	表面処理磁性体3	↑	↑	↑	7.0	0.987	1.00	0.10	↑	↑
現像剤4	表面処理磁性体4	↑	↑	↑	6.7	0.982	1.00	1.71	↑	↑
現像剤5	表面処理磁性体5	↑	↑	↑	6.6	0.983	1.00	2.80	↑	↑
現像剤6	表面処理磁性体1	↑	↑	↑	7.1	0.984	1.00	0.21	HMD S処理シリカ	0.8質量部
現像剤7	↑	↑	↑	ニグロシン	7.0	0.982	1.00	0.14	正荷電性疎水性形式シリカ	1.6質量部
現像剤8	↑	↑	↑	↑	4.2	0.986	1.00	0.18	導電性微粉体3	0.9質量部
現像剤9	↑	↑	↑	モノアゾ染料系 のFe化合物	10.4	0.972	1.00	0.24	HMD S+シリコーンオイル処理シリカ	1.6質量部
現像剤10	↑	↑	↑	↑	6.1	0.990	1.00	0.14	HMD S+シリコーンオイル処理シリカ	2.5質量部
現像剤11	↑	↑	↑	↑	8.3	0.975	1.00	0.99	HMD S+シリコーンオイル処理シリカ	0.6質量部
現像剤12	↑	↑	↑	↑	7.7	0.974	1.00	0.95	導電性微粉体3	1.0質量部
現像剤13	↑	40質量部	↑	↑	7.9	0.990	1.00	0.07	HMD S+シリコーンオイル処理シリカ	0.9質量部
現像剤14	↑	160質量部	↑	↑	6.1	0.976	1.00	1.92	導電性微粉体3	1.6質量部
現像剤15	↑	90質量部	↑	↑	8.7	0.928	0.95	1.45	HMD S+シリコーンオイル処理シリカ	↑
現像剤16	↑	↑	↑	↑	9.3	0.952	0.96	1.61	導電性微粉体3	1.2質量部
現像剤17	↑	↑	↑	↑	8.6	0.963	0.97	1.61	HMD S+シリコーンオイル処理シリカ	1.2質量部
現像剤18	↑	↑	↑	↑	7.1	0.983	1.00	0.21	HMD S処理シリカ	1.0質量部
現像剤19	↑	↑	↑	↑	7.1	0.983	1.00	0.21	HMD S+シリコーンオイル処理シリカ	0.9質量部
現像剤20	↑	↑	↑	↑	7.1	0.983	1.00	0.21	導電性微粉体1	1.6質量部
比較用 現像剤1	表面処理磁性体6	↑	↑	↑	7.2	0.982	1.00	3.28	HMD S+シリコーンオイル処理シリカ	0.9質量部
比較用 現像剤2	磁性体1	↑	↑	↑	5.6	0.970	1.00	3.52	導電性微粉体3	1.2質量部
									↑	1.6質量部

【0579】

<像担持体製造例1>

図7に記載のプラズマCVD装置を用いて下記の条件により肉厚3mmのアルミニウム製円筒状導電性基体上に阻止層、光導電層を積層した後、下記の条件での表面層を0.5 μ m堆積し光受容部材を製造した。これを像担持体1とする。

【0580】

(光受容部材の製造条件)

電荷注入阻止層	SiH ₄	300ml/min (normal)
	H ₂	500ml/min (normal)
	NO	8ml/min (normal)
	PH ₃	800ppm (対SiH ₄)
	パワー	400W (13.56MHz)
	内圧	53.3Pa
	基板温度	250℃
	膜厚	1 μ m
光導電層	SiH ₄	500ml/min (normal)
	H ₂	500ml/min (normal)
	パワー	800W (13.56MHz)
	内圧	66.7Pa
	基板温度	250℃
	膜厚	20 μ m
バッファ層	SiH ₄	50ml/min
	CH ₄	350ml/min
	パワー	200W (13.56MHz)
	内圧	66.7Pa
	基板温度	250℃
	膜厚	0.2 μ m

【0581】

(像担持体1の表面層の製造条件)

SiH ₄	20ml/min (normal)
CH ₄	500ml/min (normal)

パワー 300W (13.56MHz)

内圧 40.0Pa

基板温度 250℃

【0582】

＜像担持体製造例2＞

図8に記載のプラズマCVD装置を用いて下記の条件により肉厚3mmのアルミニウム製円筒状導電性基体上に阻止層、光導電層を積層した後、下記の条件での表面層を0.2μm堆積し光受容部材を製造した。これを像担持体2とする。

【0583】

(光受容部材の製造条件)

電荷注入阻止層	SiH ₄	100ml/min (normal)
	H ₂	500ml/min (normal)
	NO	5ml/min
	PH ₃	50.0ppm (対SiH ₄)
パワー		100W (105MHz)
内圧		1.0Pa
基板温度		250℃
膜厚		1μm
光導電層	SiH ₄	500ml/min (normal)
	H ₂	500ml/min (normal)
パワー		300W (105MHz)
内圧		1.0Pa
基板温度		250℃
膜厚		15μm
バッファ層	SiH ₄	50ml/min (normal)
	CH ₄	500ml/min (normal)
パワー		300W (105MHz)
内圧		1.0Pa
基板温度		250℃

膜厚 $0.2 \mu\text{m}$

【0584】

(像担持体2の表面層の製造条件)

CH_4 $500 \text{ ml/min (normal)}$
 パワー 1000 W (105 MHz)
 内圧 0.27 Pa
 基板温度 100°C

【0585】

<像担持体製造例3>

図7に記載のプラズマCVD装置を用いて下記の条件により肉厚3mmのアルミニウム製円筒状導電性基体上に阻止層、光導電層を積層した後、下記の条件での表面層を $0.5 \mu\text{m}$ 堆積し光受容部材を製造した。これを像担持体3とする。

【0586】

(光受容部材の製造条件)

電荷注入阻止層・ SiH_4	$100 \text{ ml/min (normal)}$
H_2	$300 \text{ ml/min (normal)}$
NO	$5 \text{ ml/min (normal)}$
B_2H_6	$2000 \text{ ppm (対SiH}_4\text{)}$
パワー	$400 \text{ W (13.56 MHz)}$
内圧	53.3 Pa
基板温度	290°C
膜厚	$2 \mu\text{m}$
光導電層…………… SiH_4	$200 \text{ ml/min (normal)}$
H_2	$800 \text{ ml/min (normal)}$
B_2H_6	$1 \text{ ppm (対SiH}_4\text{)}$
パワー	$800 \text{ W (13.56 MHz)}$
内圧	66.7 Pa
基板温度	290°C
膜厚	$27 \mu\text{m}$

【0587】

(像担持体3の表面層の製造条件)

SiH ₄	10ml/min.(normal)
CH ₄	500ml/min(normal)
パワー	300W(13.56MHz)
内圧	66.7Pa
基板温度	290℃

【0588】

<比較用像担持体製造例1>

感光体としては直径30mmのAlシリンダーを基体とした。これに、図10に示すような構成の層を順次浸漬塗布により積層して、感光体を作製した。

【0589】

(1) 導電性被覆層：酸化錫及び酸化チタンの粉末をフェノール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚15μm。

(2) 下引き層：変性ナイロン、及び共重合ナイロンを主体とする。膜厚0.6μm。

(3) 電荷発生層：長波長域に吸収を持つアゾ顔料をブチラール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚0.6μm。

(4) 電荷輸送層：ホール搬送性トリフェニルアミン化合物をポリカーボネート樹脂(オストワルド粘度法による分子量2万)に8:10の質量比で溶解したものを主体とし、さらにポリ4フッ化エチレン粉体(粒径0.2μm)を総固形分に対して10質量%添加し、均一に分散した。膜厚25μm。水に対する接触角は95度であった。

なお、接触角は、純水を用い、協和界面科学(株)製の接触角計CA-X型装置を用いて測定した。これを比較用像担持体1とする。

【0590】

<帯電部材の製造例1>

9φ(mm)、長さ346mmのSUSローラーを芯金とし、芯金上にウレタン樹脂、導電性粒子としてのカーボンブラック、硫化剤、発泡剤等を処方した中

抵抗の発泡ウレタン層をローラー状に形成し、さらに切削研磨し形状及び表面性を整え、可撓性部材として直径16mm、長さ318mmの帯電ローラーを作製した。

【0591】

得られた帯電ローラーは、抵抗値が $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、硬度は、アスカーC硬度で30度であった。また、この帯電ローラー表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、平均セル径は約 $100 \mu\text{m}$ で、空隙率は65%であった。これを帯電部材1とする。

【0592】

<帯電部材の製造例2>

9φ(mm)、長さ346mmのSUSローラーを芯金とし、芯金上に導電性ナイロン繊維をパイル地にしたテープを金属製の芯金にスパイラル状に巻き付けてロール状帯電ブラシを作製した。このブラシはナイロン繊維にカーボンブラックを分散させて抵抗調整されたものであり、繊維の太さが6デニール(300デニール/50フィラメント)、ブラシの繊維の長さは3mm、ブラシ密度は1平方インチ当たり10万本で植毛された物を用いた。得られた帯電ブラシロールの抵抗値は $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。これを帯電部材2とする。

【0593】

<帯電部材の製造例3>

Fe_2O_3 50モル%、 CuO 25モル%、 ZnO 25モル%にリンを0.05質量%添加し、分散剤および結着剤と水を加えボールミルにて分散混合し、スプレードライヤーにより造粒成形を行った。次いで、 1150°C の条件下6時間の焼成を行った。焼成物を解粉後、分級(ディスパージョンセパレータ)を行い体積平均径 $35 \mu\text{m}$ の球状のフェライト粒子を得た。

【0594】

上記磁性粒子100質量部に対してチタンカップリング剤(イソプロポキシトリイソステアロイルチタネート)0.10質量部をトルエン溶媒を用いて混合させた後、湿式コートし、電気オーブンで 170°C でキュアした。本磁性粒子の体積抵抗値は $3.5 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0595】

次いで、磁気ブラシ（帯電部材）として穂立ちさせるための、外径16mmのアルミニウム製円筒体と、これに内包される磁束密度0.1T（テスラ）のマグネットロールから構成される電極スリーブを作製した。該導電スリーブと像担持体との間隙は約500 μ mとし、前記磁性粒子を、電極スリーブ上のコート量として170mg/cm²となるように該スリーブ上にコートした。これを帯電部材3とする。

【0596】

＜実施例1＞

画像形成装置として、GP405（図2：キヤノン製）を改造したものを用いた。

【0597】

静電荷像担持体としては像担持体1を用いた。この像担持体に、一次帯電部材として帯電部材1を、像担持体1に対して弾性に抗して所定の押圧力で圧設させて配設し、直流電圧を帯電バイアスとして芯金から-440Vを印加し、像担持体との帯電当接部において対向方向（像担持体の移動方向と逆方向）に100%の周速で回転駆動して像担持体を一様に帯電させる。すなわち、接触帯電部材としての帯電ローラーの表面は、像担持体の表面に対して相対移動速度比100%の相対速度差を有している。また、帯電ローラーの表面には、塗布量が1×10⁴個/mm²で均一になるように導電性微粉体3を塗布し、導電性微粉体の供給量が安定するように導電性微粉体塗布機構を設けている。一次帯電に次いで、675nmの波長を有するレーザー光で画像部分を露光することにより静電潜像を形成する。この時、現像器のスリーブ位置（本体手前、中央部、本体奥の3点平均）の暗部電位V_d=-400V、明部電位V_L=-20Vとした。

【0598】

像担持体（感光ドラム）と現像スリーブとの間隙は200 μ mとし、トナー担持体としては、表面をガラスビーズによりブラスト処理した直径20mmのアルミニウム円筒上に、下記の構成の層厚約10 μ m塗工して、JIS中心線平均粗さ（Ra）0.85 μ mとなるように樹脂層を形成した現像スリーブを使用し、

現像磁極 95 mT (950 ガウス)、トナー規制部材としてドラム側を削ったナイフエッジ型の強磁性ブレード (鉄-ニッケル合金) をスリーブとの間隙を $210\text{ }\mu\text{m}$ で配設させた。

フェノール樹脂	100部
グラファイト (粒径約 $7\text{ }\mu\text{m}$)	36部
カーボンブラック	4部

【0599】

次いで、現像バイアスとして直流バイアス成分 $V_{dc} = -270\text{ V}$ 、重畳する交流バイアス成分 $V_{p-p} = 800\text{ V}$ 、 $f = 1900\text{ Hz}$ を用いた。また、現像スリーブの周速は感光体周速 (210 mm/sec) に対して順方向に 180% のスピード (378 mm/sec) とした。また、転写装置はコロナ転写装置に改造した。

【0600】

さらに、クリーニング部材と帯電部材の間に前露光装置 (波長 660 nm) を配設した。定着方法としては $GP405$ の熱ローラー定着装置をそのまま用いた。

【0601】

まず、現像剤として現像剤 1 を使用し、後述する常温常湿環境下においてトナーを逐次補給しながら画出し試験を行った。転写材としては 64 g/m^2 の紙を使用した。その結果、初期において高い転写性を示し、文字やラインの転写中抜け及び定着オフセットによる裏汚れもなく、非画像部へのカブリもない良好な画像が得られた。

【0602】

次に、 $TC-A1$ チャート (キヤノン製テストチャート: $FY9-9045-000$) を使用して $A4$ 横サイズの画像を連続モードで 2 万枚複写して画像評価を行った。画像評価は以下のように行った。

【0603】

(1) 画像濃度

通常の複写機用普通紙 (64 g/m^2) の画像濃度により評価した。尚、画像

濃度については「マクベス反射濃度計 RD918」（マクベス社製）を用いて、0.00の白地部分と画像との相対濃度を測定した。

- A：非常に良好 1. 40以上
- B：良好 1. 35以上1. 40未満
- C：実用上問題なし 1. 00以上1. 35未満
- D：やや難あり 1. 00未満

【0604】

(2) 画像カブリ

「REFLECTMETER MODEL TC-6DS」（東京電色社製）により測定したプリントアウト画像の白地部分の白色度と転写紙の白色度の差から、カブリ濃度(%)を算出し、画像カブリを評価した。フィルターは、グリーンフィルターを用いた。

- A：非常に良好 1. 0%未満
- B：良好 1. 0%以上2. 0%未満
- C：実用上問題なし 2. 0%以上3. 0%未満
- D：やや難あり 3. 0%以上

【0605】

(3) 転写性（転写効率）

転写効率は、ベタ黒画像（原稿にキヤノン製テストチャート：FY9-9073-000を使用）転写後の感光体上の転写残トナーをマイラーテープによりテーパーピングしてはぎ取り、紙上に貼ったもののマクベス濃度の値をC、転写後定着前のトナーの載った紙上にマイラーテープを貼ったもののマクベス濃度をD、未使用の紙上に貼ったマイラーテープのマクベス濃度をEとした時、近似的に以下の式で計算した。

【数7】

$$\text{転写効率}(\%) = \{ (D - C) / (D - E) \} \times 100$$

転写効率は90%以上であれば問題の無い画像である。

【0606】

(4) 解像力

解像力の測定は次の方法によって行った。即ち、線幅及び間隔の等しい5本の細線よりなるパターンで、1mmの間に2.8、3.2、3.6、4.0、4.5、5.0、5.6、6.3、7.1又は8.0本あるように描かれているオリジナル画像をつくる。この10種類の線画像を有するオリジナル原稿を適正なる複写条件でコピーした画像を拡大鏡にて観察し、細線間が明確に分離している画像の本数（本/mm）をもって解像力の値とした。この数字が大きいほど、解像力が高いことを示す。

【0607】

（5）がさつき

がさつきの評価には、各環境下で、サンプルとなるトナーと像担持体を投入した画像形成装置を、各環境に72時間以上の適宜な時間放置して、機内を該環境に安定させた。その後、2万枚の複写を行い、その後装置の電源をOFFにして24時間放置した。放置後に下記のチャートを使用して、画像出しを連続100枚行い、その時の画像をもって判断した。

【0608】

評価画像を複写原稿には、ハーフトーンチャート（キヤノン製テストチャート：FY9-9042-000及びFY9-9098-000）を使用した。

【0609】

がさつきについては、二種のチャートを複写した画像において画像ムラを目視にて判定した。

【0610】

判定基準は、下記の通りである

- A：ハーフトーンの濃度ムラが目視で判別不可能
- B：ハーフトーンの濃度ムラが目視でほぼ判別不可能
- C：ハーフトーンの濃度ムラが目視で判別可能
- D：ハーフトーンの濃度ムラが目視で明確に判別可

【0611】

各環境の温度および湿度条件は次のとおりである。

30±2℃、80±10%RHの環境（以下、単に高温高湿環境という）

25 ± 2℃、50 ± 5%RHの環境（以下、単に常温常湿環境という）

25 ± 2℃、10 ± 5%RHの環境（以下、単に常温低湿環境という）

15 ± 2℃、10 ± 5%RHの環境（以下、単に低温低湿環境という）

環境により画質の差が生じた場合は、最も画質が悪い状態の画像を用いて評価した。

【0612】

評価（1）～（4）は常温常湿環境にて、評価（5）はすべての環境にて実施した。なお、上記の各評価に際して、環境対策ヒーター（ドラムヒーター）等を排除した状態で行った。また、通紙耐久は、原稿にTC-A1（キヤノン製テストチャート：FY9-9045-000）を使用して行った。その際、適宜な枚数毎に上記の各テストチャートの画像を複写した。

評価（1）～（5）について初期の画像と2万枚複写後の画像の評価結果を表3及び表4に示す。

【0613】

以下の実施例においては、現像剤に用いている導電性微粉体と同じものを帯電部材に塗布・供給している。

<実施例2>

像担持体1を像担持体2に、現像剤1を現像剤2に変える以外は、実施例1と同様にした。得られた評価結果を表3及び表4に示す。

【0614】

<実施例3>

転写装置をコロナ転写装置に改造をしないで、現像剤1を現像剤3に変える以外は、実施例1と同様にした。得られた評価結果を表3及び表4に示す。

【0615】

<実施例4～6>

現像剤1を、各実施例において表3及び表4に示す現像剤に変える以外は、実施例1と同様にした。得られた評価結果を表3及び表4に示す。

【0616】

<実施例7>

像担持体 1 を正帯電性像担持体である像担持体 3 に、現像剤 1 を正帯電性現像剤である現像剤 7 に変え、帯電バイアス、現像バイアスの直流成分、転写バイアスの極性を実施例 1 とは逆極性となるよう印加する以外は、実施例 1 と同様にした。得られた評価結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0 6 1 7】

<実施例 8 ~ 2 0>

現像剤 1 を、各実施例において表 3 及び表 4 に示す現像剤に変える以外は、実施例 1 と同様にした。得られた評価結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0 6 1 8】

<実施例 2 1>

像担持体の暗部電位を -590 V に、明部電位を -140 V になるよう帯電させ、現像バイアスの直流バイアス成分を -440 V とする以外は、実施例 1 と同様にした。得られた評価結果を表 3 及び表 4 を示す。

【0 6 1 9】

<実施例 2 2>

像担持体の暗部電位を -540 V に、明部電位を -100 V になるよう帯電させ、現像バイアスの直流バイアス成分を -400 V とする以外は、実施例 1 と同様にした。得られた評価結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0 6 2 0】

<実施例 2 3>

像担持体の暗部電位を -490 V に、明部電位を -80 V になるよう帯電させ、現像バイアスの直流バイアス成分を -360 V とする以外は、実施例 1 と同様にした。得られた評価結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0 6 2 1】

<実施例 2 4>

像担持体の暗部電位を -310 V に、明部電位を -10 V になるよう帯電させ、現像バイアスの直流バイアス成分を -200 V とする以外は、実施例 1 と同様にした。得られた評価結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0 6 2 2】

<実施例 2 5>

像担持体の暗部電位を -290 V に、明部電位を -5 V になるよう帯電させ、現像バイアスの直流バイアス成分を -190 V とする以外は、実施例 1 と同様にした。得られた評価結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0 6 2 3】

<実施例 2 6>

画像形成装置の像担持体の周速を 263 mm/sec 、帯電ローラーの周速はそのまま、現像スリーブの表面粗さ R_a を $1.10\text{ }\mu\text{ m}$ とし、周速を 426 mm/sec とする以外は実施例 1 と同様にした。得られた評価結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0 6 2 4】

<実施例 2 7>

帯電部材 1 に変えて帯電部材 2 を配設し、導電性微粉体の塗布機構は使用せずに、像担持体の表面に対して当接部において逆方向に相対移動速度比 100% の相対速度差で駆動するよう改造し、芯金から -450 V の帯電バイアスを供給して像担持体を帯電させる以外は、実施例 1 と同様にした。得られた評価結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0 6 2 5】

<実施例 2 8>

帯電部材 1 に変えて、導電性微粉体の塗布機構は使用せずに、帯電部材 3 を使用した。すなわち帯電部材 3 は、マグネットロールを固定、スリーブ表面を感光体表面の周速に対して 150% の速さで対向箇所において逆方向に回転させ、スリーブ上に前述した磁性粒子により磁気ブラシを形成させ、像担持体と該磁気ブラシがそれぞれ回転しながら均一に接触するようにした。このとき、像担持体の表面に対して相対移動速度比 150% の相対速度差で駆動させ、芯金から直流バイアス成分 -450 V 、重畳する交流バイアス成分 0.5 kV p-p の帯電バイアスを供給して像担持体を帯電させる以外は、実施例 1 と同様にした。得られた評価結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0 6 2 6】

<比較例 1>

現像剤 1 に変えて比較用現像剤 1 を用いる以外は実施例 1 と同様にした。得られた評価結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0 6 2 7】

<比較例 2>

現像剤 1 に変えて比較用現像剤 2 を用いる以外は実施例 1 と同様にした。得られた評価結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0 6 2 8】

<比較例 3>

像担持体 1 を比較用像担持体 1 に変え、像担持体上の電位を実施例 1 と同様にするために回転方向は変えずに帯電ローラーの相対移動速度比を 1 5 0 % にする以外は、実施例 1 と同様にした。得られた評価結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0 6 2 9】

<比較例 4>

帯電部材として G P 4 0 5 の帯電部材をそのまま用い、実施例 1 と同様なバイアスを印加したが像担持体を所望の帯電電位にすることが出来なかった。

【0 6 3 0】

<比較例 5>

像担持体の暗部電位を - 6 5 0 V に、明部電位を - 1 5 0 V になるよう帯電させ、現像バイアスの直流バイアス成分を - 4 8 0 V とする以外は、実施例 1 と同様にした。得られた評価結果を表 3 及び表 4 に示す。

<比較例 6>

像担持体の暗部電位を - 2 4 0 V に、明部電位を 0 V になるよう帯電させ、現像バイアスの直流バイアス成分を - 1 7 0 V とする以外は、実施例 1 と同様にした。得られた評価結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0 6 3 1】

【表 3】

	常温常湿(初期)				常温常湿(2万枚後)			
	画像濃度	カブリ	転写性(%)	解像力	画像濃度	カブリ	転写性(%)	解像力
実施例1	A	A	97	8.0	A	A	96	7.1
実施例2	A	A	97	7.1	A	A	95	7.1
実施例3	A	A	98	7.1	A	A	97	7.1
実施例4	A	A	94	6.3	B	B	94	5.6
実施例5	B	B	92	6.3	C	C	91	5.6
実施例6	A	A	95	7.1	A	A	92	5.6
実施例7	A	A	96	7.1	A	A	94	6.3
実施例8	B	B	92	8.0	B	C	91	7.1
実施例9	A	A	95	6.3	A	A	92	5.6
実施例10	A	A	96	7.1	A	A	94	6.3
実施例11	B	B	92	5.6	C	C	90	5.6
実施例12	A	A	96	7.1	A	A	94	6.3
実施例13	B	B	94	6.3	B	C	92	5.6
実施例14	A	B	93	6.3	A	B	91	6.3
実施例15	B	B	91	5.0	B	C	90	4.5
実施例16	A	B	92	5.6	A	C	90	5.0
実施例17	A	B	93	6.3	A	C	91	5.6
実施例18	A	A	97	8.0	A	A	96	7.1
実施例19	A	A	97	8.0	A	A	96	7.1
実施例20	A	A	97	8.0	A	A	95	7.1
実施例21	A	B	97	7.1	A	B	94	6.3
実施例22	A	A	97	6.3	A	A	95	5.6
実施例23	A	A	97	7.1	A	A	95	6.3
実施例24	A	B	97	7.1	B	B	95	6.3
実施例25	B	B	96	6.3	B	C	95	5.6
実施例26	A	A	95	7.1	A	A	93	6.3
実施例27	A	A	97	7.1	A	A	95	6.3
実施例28	A	A	97	7.1	A	A	95	6.3
比較例1	A	C	92	5.6	B	C	88	5.0
比較例2	B	C	89	5.0	B	D	80	4.0
比較例3	A	B	93	6.0	—	—	—	—
比較例5	A	A	96	7.1	—	—	—	—
比較例6	D	B	96	7.1	D	C	94	6.3

【0 6 3 2】

【表 4】

	がきつき				使用した 現像剤
	高温高湿	常温常湿	常温低湿	低温低湿	
実施例1	A	A	A	A	現像剤1
実施例2	A	A	A	A	現像剤2
実施例3	A	A	A	A	現像剤3
実施例4	B	A	B	B	現像剤4
実施例5	B	B	C	C	現像剤5
実施例6	A	A	B	B	現像剤6
実施例7	A	A	A	A	現像剤7
実施例8	C	B	C	B	現像剤8
実施例9	B	B	C	B	現像剤9
実施例10	A	A	A	A	現像剤10
実施例11	A	B	B	B	現像剤11
実施例12	B	B	C	B	現像剤12
実施例13	B	B	C	C	現像剤13
実施例14	C	B	C	B	現像剤14
実施例15	C	B	C	C	現像剤15
実施例16	B	B	B	B	現像剤16
実施例17	B	B	B	B	現像剤17
実施例18	A	A	A	A	現像剤18
実施例19	A	A	A	A	現像剤19
実施例20	A	A	A	A	現像剤20
実施例21	A	A	B	B	現像剤1
実施例22	A	A	B	A	現像剤1
実施例23	A	A	A	A	現像剤1
実施例24	A	A	A	A	現像剤1
実施例25	A	B	B	A	現像剤1
実施例26	A	A	A	A	現像剤1
実施例27	A	A	A	A	現像剤1
実施例28	A	A	A	A	現像剤1
比較例1	B	C	C	C	比較用現像剤1
比較例2	C	C	D	D	比較用現像剤2
比較例3	—	—	—	—	現像剤1
比較例5	—	—	—	—	現像剤1
比較例6	B	C	C	C	現像剤1

【0 6 3 3】

比較例 3 は、複写試験をはじめて 1 5 0 0 0 枚後に帯電ムラに起因する画像不良が発生したため評価をするに至らなかった。比較例 5 は、複写試験をはじめて 1 0 0 枚後に像担持体のリークが発生し評価を中止した。

【0 6 3 4】

また、実施例 1 0 および 1 2 を除いてはいずれの磁性トナーにおいてもゴースト・複写画像の裏面汚れもなく、像担持体、転写装置、定着装置の汚れもなく本発明の画像形成方法ならびに画像形成装置とのマッチングに優れるものであった。実施例 1 0 および 1 2 においては、定着装置の加圧ローラーにトナーが僅かに付着していたが、いずれも画像の裏面汚れは認められなかった。

【0 6 3 5】

さらに、上記の実施例の画像形成方法（装置）においてオゾン臭は認められなかった。

【0 6 3 6】

<実施例 2 9>

実施例 1 の画像形成装置におけるクリーナー、および導電性微粉体の塗布機構をはずした画像形成装置（いわゆるクリーナーレス）により、現像剤 1 を用いて実施例 1 と同様の評価を 5 万枚まで実施した。評価を開始するにあたり、帯電ローラーの表面に、塗布量がおよそ 1×10^4 個/ mm^2 で均一になるように前記導電性微粉体 3 を塗布した。また、そのときに像担持体と帯電方法のマッチングを評価するために、初期と 5 万枚複写後の像担持体上の電位の絶対値変化も評価した。

【0 6 3 7】

さらに、5 万枚複写後、帯電ローラー上で像担持体との当接部に対応する部分をテーピングし、観察したところ、微量の転写残トナーが確認されるものの、ほぼ白色の酸化亜鉛粒子（導電性微粉体 1）で覆われており、介在量はおよそ 2×10^5 個/ mm^2 であった。帯電部材と像担持体との当接部に介在している転写残トナーを走査型顕微鏡で観察したところ、表面を非常に粒径の細かい導電性微粉末が固着しているように覆われたような転写残トナーは観察されなかった。これらの結果を表 5 に示す。

【0 6 3 8】

以下の実施例においては、現像剤に用いている導電性微粉体と同じものを帯電部材に塗布・供給している。

<実施例 3 0 ~ 3 4>

実施例 2 9 において、現像剤 1 を各実施例において表 5 に示す現像剤に変える以外は、実施例 2 9 と同様にした。得られた評価結果を表 5 に示す。

【0 6 3 9】

<実施例 3 5>

実施例 7 において、クリーナーおよび導電性微粉体塗布機構をはずした画像形成装置を用いる以外は、実施例 7 と同様にした。得られた評価結果を表 5 に示す。

【0 6 4 0】

<実施例 3 6 ~ 4 8>

実施例 2 9 において、現像剤 1 を各実施例において表 5 に示す現像剤に変える以外は、実施例 2 9 と同様にした。得られた評価結果を表 5 に示す。

<実施例 4 9 ~ 5 5>

実施例 2 9 の画像形成装置を用いて、設定を実施例 2 1 ~ 2 7 の条件に変える以外は、実施例 2 9 と同様にした。得られた評価結果を表 5 に示す。

【0 6 4 1】

<比較例 7、8>

実施例 2 9 において、現像剤 1 を各比較例において表 5 に示す現像剤に変える以外は、実施例 2 9 と同様にした。得られた評価結果を表 5 に示す。なお、比較例 8 においては、1 0 0 0 枚複写後に帯電不良が発生し悪化したため評価することが出来なかった。

【0 6 4 2】

【表 5】

	使用した 現像剤	常温常温(初期)				常温常温(5万枚後)				がさつき				像担持体 上の 電位低下	導電性 微粒子 介在量
		画像 濃度	カブリ	転写性 (%)	解像 力	画像 濃度	カブリ	転写性 (%)	解像 力	高温 濃度	常温 濃度	常温 低濃	低温 低濃		
実施例29	現像剤1	A	A	97	8.0	A	A	96	7.1	A	A	A	A	5	2×10^5
実施例30	現像剤2	A	A	97	7.1	A	A	95	7.1	A	A	A	A	5	3×10^5
実施例31	現像剤3	A	A	98	7.1	A	A	97	7.1	A	A	A	A	5	2×10^5
実施例32	現像剤4	A	A	94	6.3	B	B	94	5.6	B	A	B	B	5	2×10^5
実施例33	現像剤5	B	B	92	5.6	C	C	91	5.0	B	B	C	C	15	2×10^6
実施例34	現像剤6	A	A	95	7.1	A	B	92	5.0	A	A	B	B	15	7×10^5
実施例35	現像剤7	A	A	96	7.1	A	A	94	6.3	A	A	A	A	10	5×10^5
実施例36	現像剤8	B	B	92	6.3	B	C	91	5.6	C	B	C	C	15	1×10^7
実施例37	現像剤9	A	A	95	6.3	A	A	92	5.6	B	B	C	B	5	6×10^2
実施例38	現像剤10	A	A	96	7.1	A	A	94	6.3	A	A	A	A	5	2×10^5
実施例39	現像剤11	B	B	92	5.6	C	C	90	5.0	A	B	B	C	15	9×10^5
実施例40	現像剤12	A	A	96	7.1	A	A	94	6.3	B	B	C	B	5	8×10^4
実施例41	現像剤13	B	B	94	5.6	B	C	92	5.0	B	B	C	C	10	7×10^4
実施例42	現像剤14	A	B	93	6.3	A	B	91	5.6	C	B	C	C	10	9×10^3
実施例43	現像剤15	B	B	91	5.0	B	C	90	4.5	C	B	C	C	15	2×10^3
実施例44	現像剤16	A	B	92	5.6	A	C	90	5.0	B	B	C	C	15	6×10^3
実施例45	現像剤17	A	B	93	6.3	A	C	91	5.0	B	B	C	B	10	4×10^4
実施例46	現像剤18	A	A	97	8.0	A	A	96	7.1	A	A	A	A	0	8×10^4
実施例47	現像剤19	A	A	97	8.0	A	A	96	7.1	A	A	A	A	5	5×10^5
実施例48	現像剤20	A	A	97	8.0	A	A	95	7.1	A	A	A	A	5	7×10^5
実施例49	現像剤1	A	B	97	7.1	A	B	94	6.3	A	A	B	B	5	9×10^5
実施例50	現像剤1	A	A	97	6.3	A	A	95	5.6	A	A	B	A	5	6×10^5
実施例51	現像剤1	A	A	97	7.1	A	A	95	6.3	A	A	A	A	5	4×10^5
実施例52	現像剤1	A	B	97	7.1	B	B	95	6.3	A	A	A	A	5	9×10^4
実施例53	現像剤1	B	B	96	6.3	B	C	95	5.6	A	B	B	A	5	6×10^4
実施例54	現像剤1	A	A	95	7.1	A	A	93	6.3	A	A	A	A	5	3×10^4
実施例55	現像剤1	A	A	97	7.1	A	A	95	6.3	A	A	A	A	10	1×10^4
比較例7	比較用 現像剤1	A	C	92	5.6	B	D	80	4.0	B	C	D	C	25	1×10^3
比較例8	比較用 現像剤2	B	C	89	5.0	—	—	—	—	C	C	D	D	未評価	未評価

【 0 6 4 3 】

【発明の効果】

以上のように本発明の磁性トナーは、高濃度で転写性に優れ、像担持体上の電位が低い領域でも忠実に高精細な画像を与え、スリーブ、像担持体等への汚染も少ないものである。また、現像工程が像担持体に残留したトナーを回収するクリーニング工程を兼ねている画像形成方法、装置にも高度に適用される。

【 0 6 4 4 】

本発明によれば、無機微粉体と導電性微粉体とを表面に有する、磁性体の遊離が少なく、平均円形度が0.920以上で、好ましくは平均円形度が0.950以上、より好ましくは0.970以上である特殊な現像剤をアモルファスシリコ

ン系の像担持体と組み合わせて用いることにより、高品位で解像性の高く、カブリや転写性の優れる画像が得られる。

【0 6 4 5】

また、本発明の現像剤を用いて接触帯電方法及び磁性一成分現像方法から成る画像形成方法、及び接触帯電方式、当接転写方式、トナーリサイクルプロセスの画像形成装置において、接触帯電部材への転写残トナーへの付着・混入による帯電阻害に打ち勝って像担持体の帯電を良好に行わせ、長期にわたる繰り返し使用においても、良好な画像を安定して得ることができる。

【0 6 4 6】

また、接触帯電部材として簡易な部材を用いて、接触帯電部材の転写残トナーによる汚染にかかわらず、低印加電圧でオゾンレスの直接注入帯電を長期にわたり安定に維持させることができ、均一な帯電性を与えることが出来、オゾン生成物による障害、帯電不良による障害等のない、簡易な構成、低コストな画像形成装置を得ることができる。

【0 6 4 7】

更に、長期の繰り返し使用にわたり、導電性微粉体を帯電部材と像担持体との当接部に介在させることによる像担持体上の傷を大幅に減少でき、画像上の画像欠陥を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

帯電方式の違いによる感光帯電電位の変化を示すグラフである。

【図 2】

本発明の画像形成方法を実施するために用いることができる具体的な装置の一例である。

【図 3】

本発明の画像形成方法を実施するために用いることができる具体的な装置の他の一例である。

【図 4】

本発明の画像形成方法を実施するのに適した現像装置の一例を示す概略的説明

図である。

【図 5】

本発明に用いられる像担持体の一例を示す模式的断面図である。

【図 6】

本発明に用いられる像担持体の他の一例を示す模式的断面図である。

【図 7】

本発明に用いられる像担持体の製造に適用可能な高周波電源を用いた R F プラズマ C V D 法による像担持体の製造装置の一例を示す模式的構成図である。

【図 8】

本発明に用いられる像担持体の製造に適用可能な V H F 電源を用いた V H F プラズマ C V D 法による像担持体の製造装置の一例を示す模式的構成図である。

【図 9】

本発明に好適に用いられる接触転写部材の一例を示す図である。

【図 1 0】

本発明との比較用としての感光体の構成の一例を示す図である。

【符号の説明】

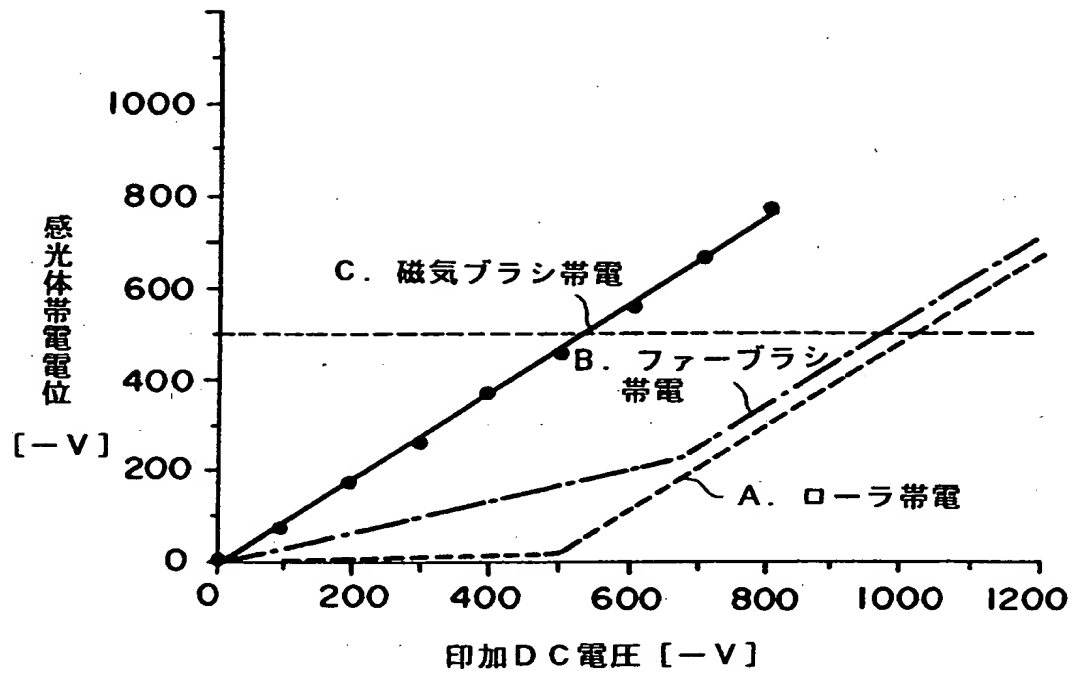
- 1 潜像担持体（像担持体）
- T トナー（磁性トナー）
- 3 0 2 転写ローラー（転写手段）
- 3 0 6 一次帯電ローラー（帯電手段）
- 3 0 7 現像器（現像手段）
- 3 0 8 a、3 0 8 b 搬送ローラー
- 3 0 9 a、3 0 9 b 転写入り口ガイド
- 3 1 0 除電針
- 3 1 1 搬送ガイド
- 3 1 2 クリーナー
- 3 1 2 a クリーニングブレード
- 3 1 2 b スクリュー
- 3 1 3 定着器

- 3 1 3 a 定着ローラー
- 3 1 3 b 加圧ローラー
- 3 1 3 c 定着ローラーの加熱部材
- 3 1 3 d 定着ローラー表面温度検知素子
- 3 1 3 e 定着ローラーバイアス印加電源
- 3 1 3 f 定着分離爪
- L レーザー光
- P 転写材
- 1 1 a 磁性ブレード (層厚規制部材)
- 1 2 スリーブ (トナー担持体)
- 1 3 塗布磁性トナー
- 1 4 固定磁石ローラー
- 1 7 現像容器
- 1 9 感光ドラム (像担持体)
- 2 0 磁性トナー
- 2 1 交番電圧電源
- 2 0 1 導電性支持体
- 2 0 2 電荷注入阻止層
- 2 0 3 光導電層
- 2 0 4 表面層
- 2 0 5 電荷発生層
- 2 0 6 電荷輸送層
- 2 1 0 0、3 1 0 0 堆積装置
- 2 1 1 0、3 1 1 0 反応容器
- 2 1 1 1、3 1 1 1 カソード電極
- 2 1 1 2、3 1 1 2 導電性支持体
- 2 1 1 3、3 1 1 3 加熱用ヒーター
- 2 1 1 4、3 1 1 4 ガス導入管
- 2 1 1 5、3 1 1 5 高周波マッチングボックス

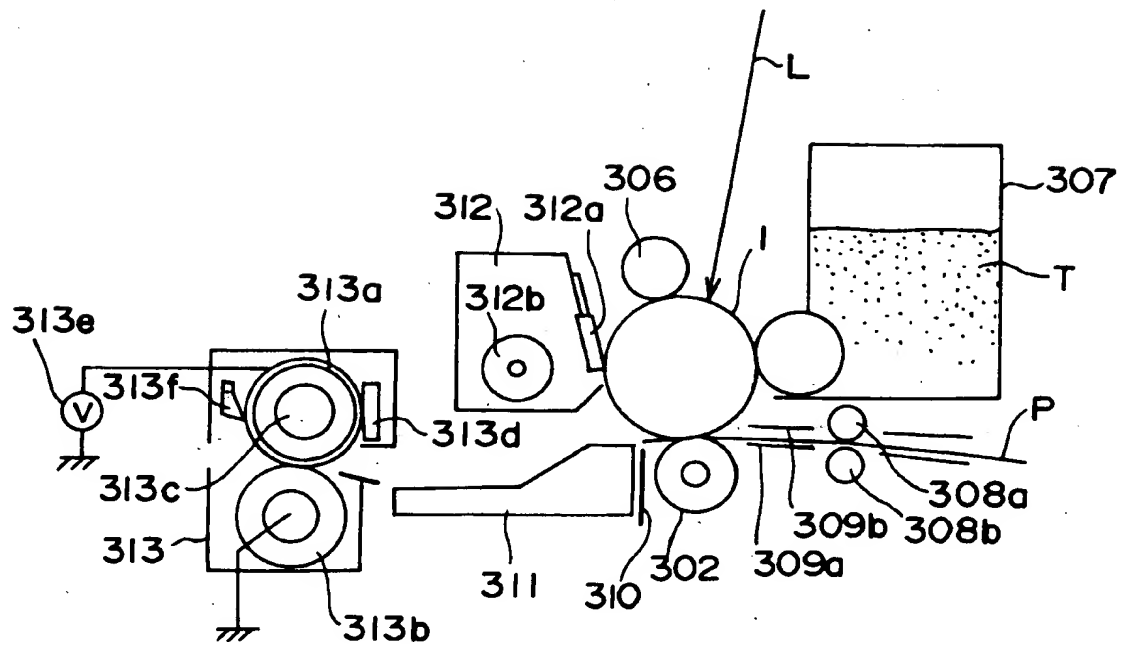
2 1 1 6、3 1 1 6 ガス配管
2 1 1 7、3 1 1 7 リークバルブ
2 1 1 8、3 1 1 8 メインバルブ
2 1 1 9、3 1 1 9 真空計
2 1 2 0、3 1 1 9 高周波電源
2 1 2 1、3 1 2 1 絶縁材料
3 1 2 2 絶縁シールド板
2 1 2 3、3 1 2 3 導電性受け台
2 2 0 0、3 2 0 0 ガス供給装置
2 2 1 1～2 2 1 6、3 2 1 1～3 2 1 6 マスフローコントローラー
2 2 2 1～2 2 2 6、3 2 2 1～3 2 2 6 原料ガスボンベ
2 2 3 1～2 2 3 6、3 2 3 1～3 2 3 6 バルブ
2 2 4 1～2 2 4 6、3 2 4 1～3 2 4 6 流入バルブ
2 2 5 1～2 2 5 6、3 2 5 1～3 2 5 6 流出バルブ
2 2 6 0、3 2 6 0 補助バルブ
2 2 6 1～2 2 6 6、3 2 6 1～3 2 6 6 圧力調整器
3 1 2 0 駆動装置
3 1 3 0 放電空間
3 4 a 芯金
3 4 b 導電性弾性層
3 5 転写バイアス電源
1 0 0 感光ドラム（像担持体）

【書類名】 図面

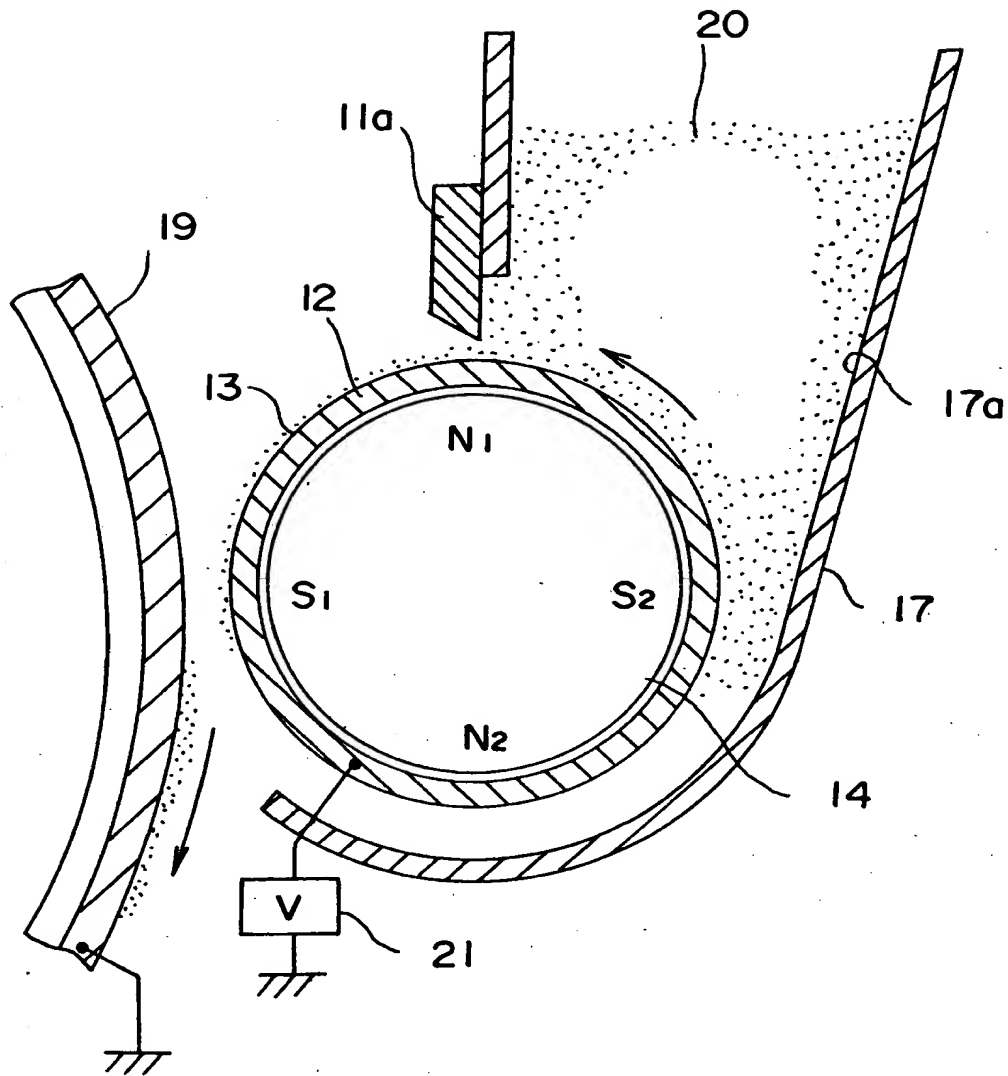
【図 1】



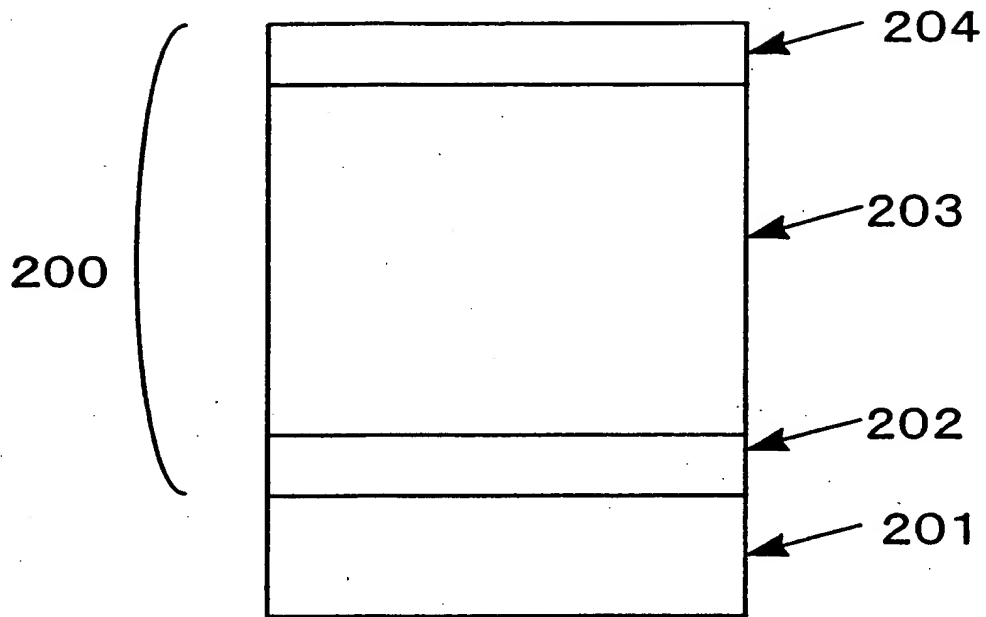
【図 2】



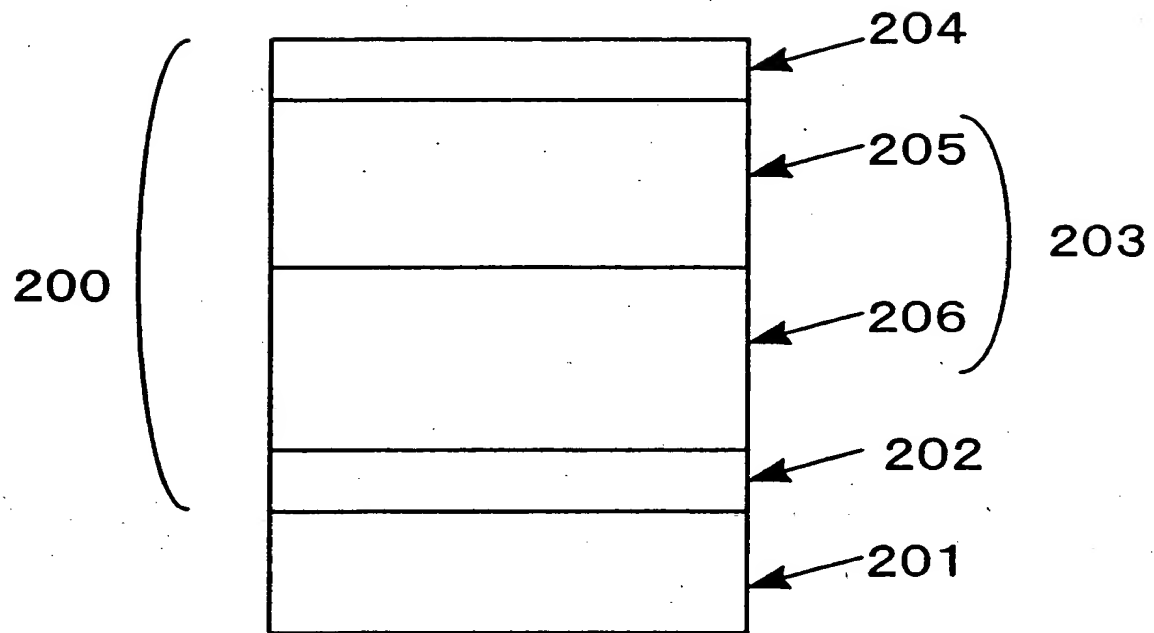
【図 4】



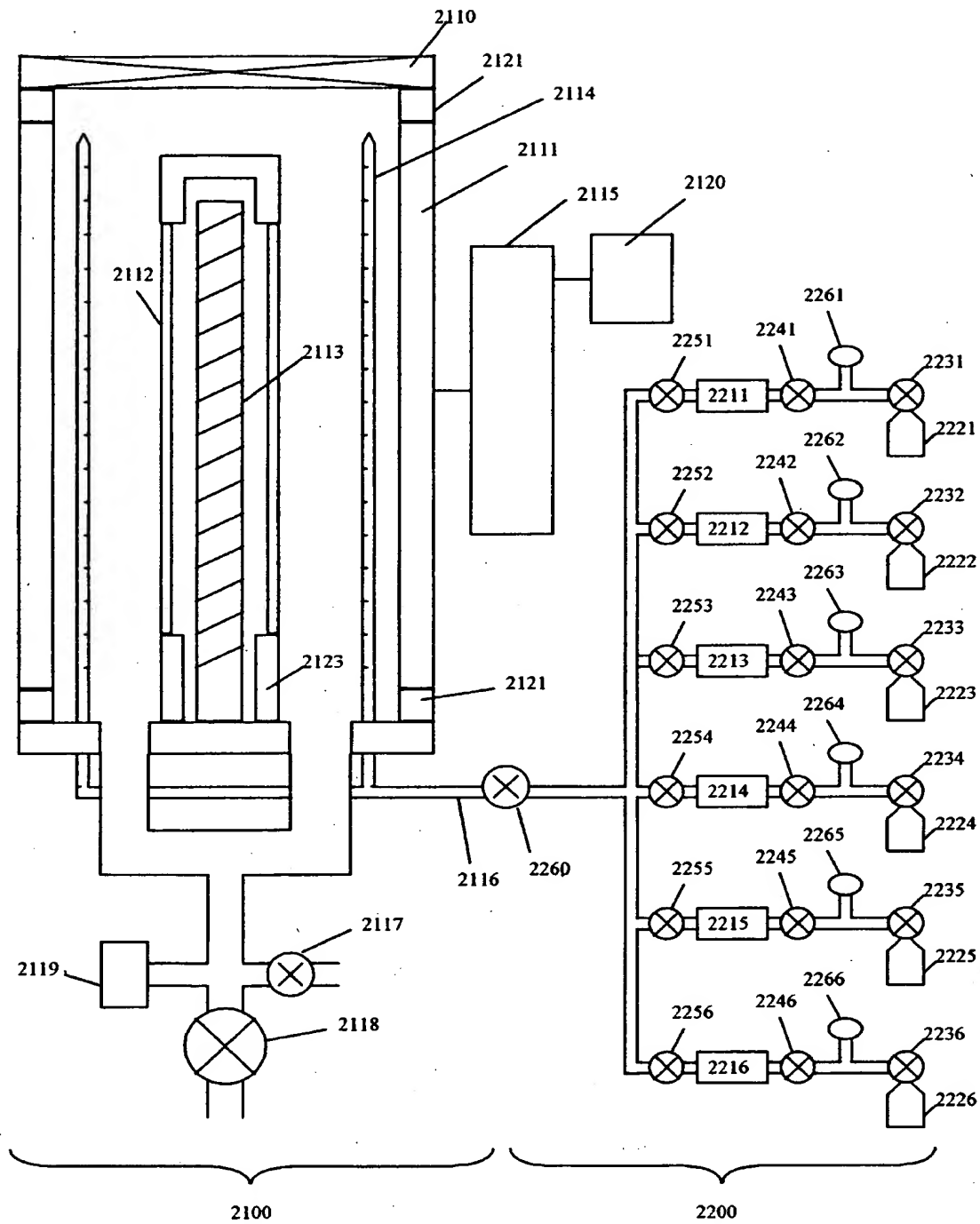
【図 5】



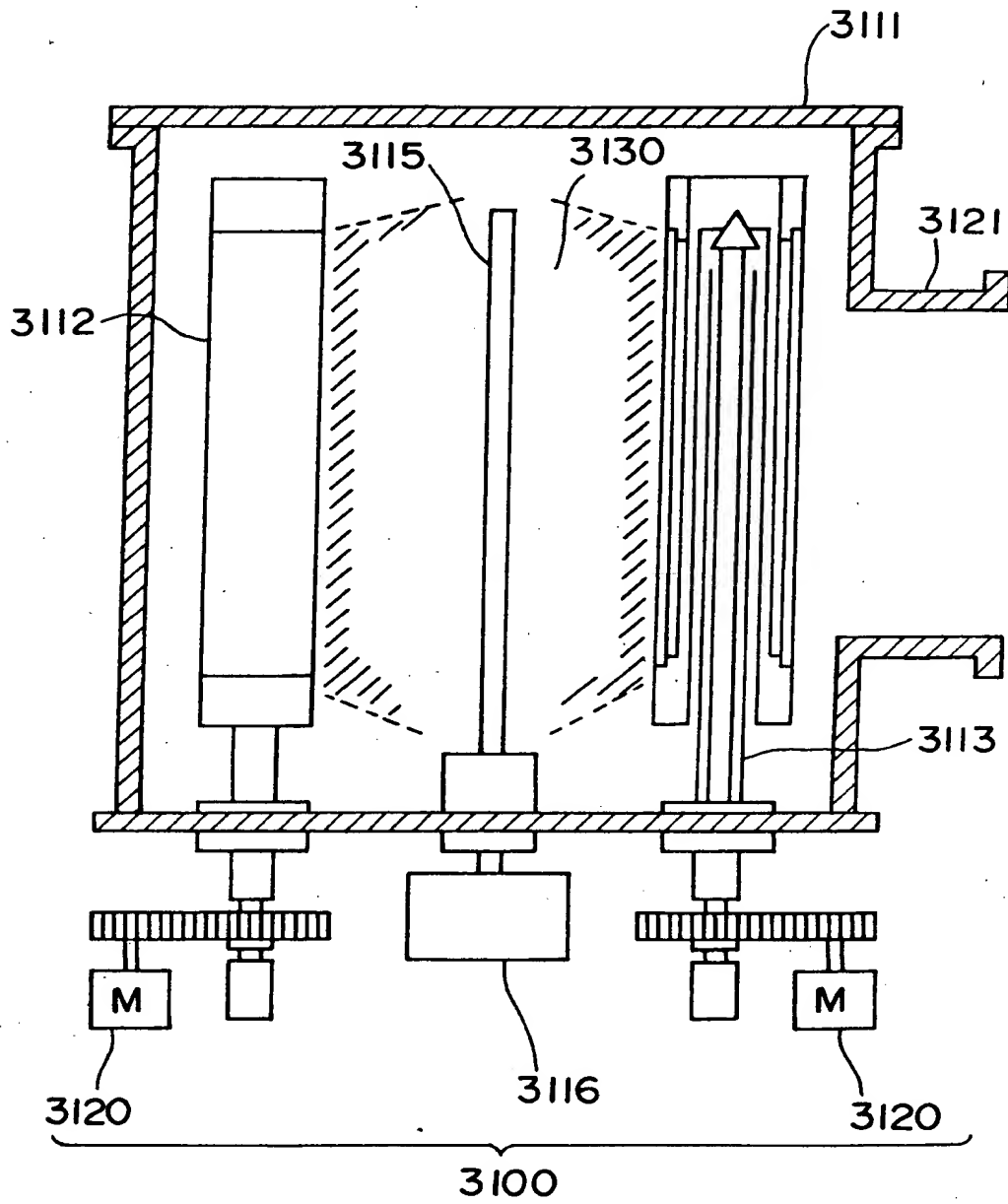
【図 6】



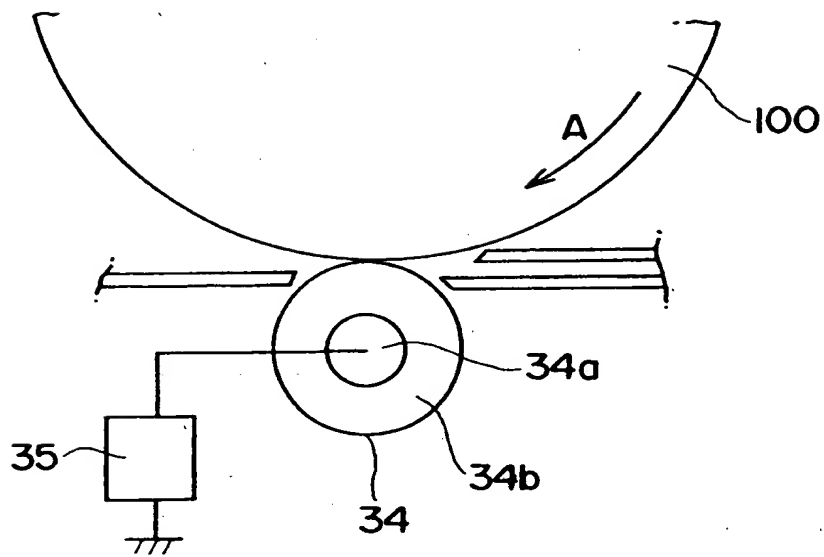
【図 7】



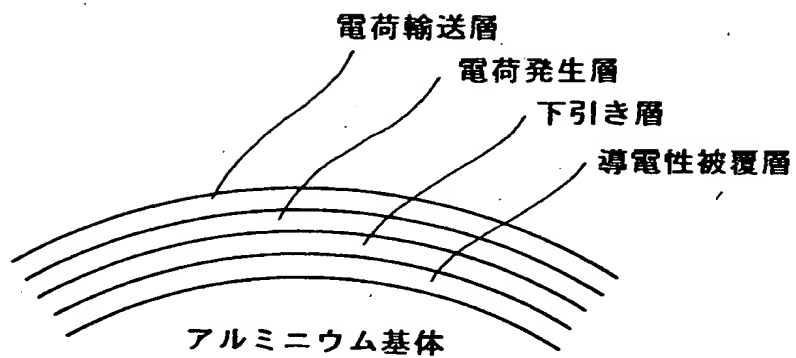
【図 8】



【図 9】



【図10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 放電生成物を生ずることなく、廃トナー量を大幅に減らすことが可能であり、低コストで小型化に有利な現像兼クリーニング画像形成を可能とし、かつ長期にわたる繰り返し使用においても帯電不良を生じない良好な画像が得られる現像兼クリーニングにも適用できる磁性トナー、画像形成方法及び画像形成装置を提供する。

【解決手段】 a-Si系感光体を、該感光体と当接部を形成して接触する帯電部材に電圧を印加することにより絶対値で250乃至600Vに帯電させ、静電潜像を形成し、トナー担持体上に担持させた磁性トナーを前記静電潜像に転移させて静電潜像を可視化し、トナー像を転写材に静電転写させることにより画像を形成するにあたり、少なくとも結着樹脂と磁性酸化鉄とを含有し、平均円形度が0.920から0.995であり、鉄及び鉄化合物の遊離率が0.05%から3.00%であり、表面に無機微粉末及び導電性微粉体を有する磁性トナーを用いる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名	キャノン株式会社